



Elizete Belmira Cassoma Chivinda

Licenciatura em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

Preparação de carvões mesoporosos e sua aplicação no tratamento de água

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia

Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Inês Alexandra Morgado

Nascimento Matos

Júri:

Presidente: Professora Doutora Madalena Dionísio

Arguente: Professora Doutora Isabel Fonseca

Vogal: Doutora Inês Matos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março de 2012



E.B.C Chivinda Preparação de carvões mesoporosos e sua aplicação no tratamento de água

2012

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



Departamento de Química

Preparação de carvões mesoporosos e sua aplicação no tratamento de água

Por:

Elizete Belmira Cassoma Chivinda

Dissertação apresentada na Faculdade de ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obter o Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Sob orientação:

Doutora Inês Alexandra Morgado nascimento Matos

Lisboa

Março de 2012

Copyright Elizete Belmira Cassoma Chivinda, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou em forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com o objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Primeiro quero agradecer a Deus pelo seu acompanhamento discreto em toda a minha vida e especialmente no percurso deste caminho e chegar a esta meta de conclusão do curso.

Agradeço o senhor Núncio apostólico Dom Aldo Cavalli, que financiou os meus estudos, aos meus pais José Maria Chivinda e Hermengarda Cassâmua aos meus dez irmãos, a minha filha Sandrinha por terem permitido chegar a onde cheguei.

Agradeço à minha orientadora Doutora Inês Matos pelo seu apoio, disponibilidade total e incondicional, paciência e o carinho prestado durante a realização deste trabalho. Doutora Inês muito obrigada.

Agradeço à professora Isabel Fonseca também pela paciência e boa disposição demonstrado na realização deste trabalho.

Agradeço a todos os professores da FCT que me ajudaram no meu percurso académico, à dona Palminha (laboratório 512) e à dona Maria José Carapinha, pela atenção e disponibilidade.

A todos aqueles que indirectamente me ajudaram a atingir esta meta o meu muito OBRIGADA!

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	IX
RESUMO	1
CAPÍTULO I	3
1.1 Introdução	3
1.2 Tratamento de água por meio da adsorção	3
1.3 Preparação de carvões activados pelo processo sol-gel	5
1.4 Sufactantes	6
1.5 Xerogel de carbono e efeito do surfactante	7
1.6 Técnicas de caracterização do Carvão Activado	9
1.7 Tipo de poros.....	9
1.8 Propriedades texturais.....	10
1.8.1 Isotérmicas de adsorção em fase gasosa.....	11
1.8.2 Método de análise das isotérmicas de adsorção	14
1.8.3 Porosimetria de mercúrio.....	16
1.9 Caracterização química	17
1.9.1 pH do ponto de carga zero (pH_{PZC})	18
1.9.2 Análise elementar	19
CAPITULO II	20
2.1 Estudos de adsorção em soluções aquosas	20
2.2 Estudo de adsorção - Modelos cinéticos	20
2.3 Estudo de adsorção – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção	23

2.3.1 Estudo dos modelos de adsorção: Modelo de Langmuir/ Modelo de Freundlich	24
CAPITULO III	26
3. Materiais e métodos.....	26
3.1 Preparação dos carvões.....	26
3.2 Caracterização textural: adsorção de N₂ a 77K	30
3.3 Ensaios de UV-Visível	31
3.4 pH_{pzc}.....	33
3.5 Estudos de adsorção.....	33
3.5.1 Cinética de adsorção.....	33
3.6 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção.....	34
CAPITULO IV	35
4. Resultados e Discussão	35
4.1 Caracterização Textural.....	35
4.1.1 Adsorção de Azoto a -196 °C.....	35
Área superficial B.E.T e volume específico de poro.....	35
4.1.2 Porosimetria de mercúrio.....	38
4.1.3 Discussão de resultados de caracterização textural	38
4.2 Caracterização Química: Determinação do pH_{PZC}.....	39
4.2.1 Análise Elementar	40
4.3 Estudo de adsorção.....	40
4.5.1 Efeito do pH	41
4.5.2 Adsorção nos diferentes carvões	42
4.5.3 Eficiência de remoção.....	43
4.6 Modelos cinéticos de adsorção.....	44
CAPITULO V	48

5. Conclusões	48
CAPITULO VI.....	50
6. Sugestões para trabalho futuro	50
BIBLIOGRAFIA.....	51
ANEXOS	53

Lista de símbolos e Abreviaturas

a_m	Área ocupada por uma molécula de adsorvato
B.E.T	Brunauer-Emmett-Teller
γ	Tensão superficial
C_0	Concentração do corante no tempo inicial
C_e	Concentração do corante no equilíbrio
E_a	Energia de activação
I.U.P.A.C	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Temperatura em Kelvin
K_1	Constante cinética de pseudo 1ª ordem
K_2	Constante cinética de pseudo 2ª ordem
K_L	Constante de Langmuir
K_F	Constante de Freundlich
n^{ads}	Quantidade de moles adsorvidos

n_m^a	Quantidade de moles adsorvido na monocamada.
nm	Nanometros
NA	Constante de Avogrado
q_t	Quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t
ΔG	Variação da energia de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação da entropia
S_{BET}	Área específica de B.E.T
S_{meso}	Área específica mesoporosa
S_{micro}	Área específica microporosa
V_M^l	Volume molar de líquido
V_P	Volume específico poroso
V_t	Volume total de poro
P_0	Pressão de saturação do adsorvato

P/P_0	Pressão relativa
PZC	Ponto de carga zero
q	Quantidade de adsorvato

Índice de Figuras

Figura 1.1: Estrutura do carvão mesoporoso	4
Figura 1.2: Formação de géis	5
Figura 1.3: Reacção de adição	7
Figura 1.4: Reacção de condensação	8
Figura 1.5: Isotérmicas de adsorção	12
Figura 1.6: Tipos de histerese	13
Figura 1.7 Grupos funcionais presentes na superfície do carvão activado	18
Figura 3.1: Experiência laboratorial da síntese do carvão xerogel	26
Figura 3.2: Solução sol-gel antes da lavagem com acetona	27
Figura 3.3: Formação do carvão a temperatura ambiente	27
Figura 3.4: Forno de calcinação para o carvão	28
Figura 3.5: Programa de temperaturas para o tratamento térmico	28
Figura 3.6: Carvão xerogel após a calcinação	29
Figura 3.7: ASAP 2010 MICROMETRIC	31
Figura 3.8: Espectrofotómetro GBC UV/VIS 916	32
Figura 3.9: Recta de calibração	32
Figura 3.10: Agitador elipsoidal Edmund Buhler	34
Figura 4.1: Gráfico da adsorção/dessorção de N ₂ para o carvão normal	35
Figura 4.2: Gráfico da adsorção/dessorção de N ₂ para os vários carvões	36
Figura 4.3: Gráfico de distribuição de tamanho de poros, determinado pelo método de BJH	37
Figura 4.4: Estrutura molecular do vermelho de remazol	41
Figura 4.5: Efeito do pH da solução na % de remoção ao final de 6h com o carvão 0.5%	42
Figura 4.6: Gráfico da variação da concentração do corante com 3 carvões diferentes; 100mgL ⁻¹ de corante e 5gL ⁻¹ de carvão	43
Figura 4.7: Remoção ao tempo de equilíbrio (6h)	44
Figura 8.1: Gráfico da isotérmica de B.E.T para o carvão normal	58
Figura 8.2: Cinética de pseudo-primeira ordem	59
Figura 8.3: Cinética de segunda pseudo-ordem	60
Figura 8.4: Isotérmicas de adsorção. Ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e de Freundlich	61

Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Amostras sintetizadas	30
Tabela 4.1: Área de BET e Volume específico	37
Tabela 4.2: pH _{pzc} dos vários carvões	39
Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos de pseudo - primeira ordem	45
Tabela 4.4: Parâmetros cinéticos pseudo - segunda ordem	45
Tabela 4.5: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich	47

Resumo

O objectivo deste trabalho foi estudar o efeito da concentração de surfactantes catiónico e aniónicos (brometo de cetiltrimetil amónio) e (dodecil sulfato de sódio) na textura porosa dum xerogel de carbono.

A primeira parte do trabalho consistiu na síntese dos carvões a partir da técnica sol-gel por meio de reacções de adição e condensação entre o resorcinol e o formaldeído usando carbonato de sódio para estabilizar a suspensão e iniciar a reacção. À mistura reaccional adicionou-se surfactantes na quantidade desejada. Seguiu-se o tempo de cura e posterior secagem e pirólise numa atmosfera com azoto.

Os carvões obtidos foram caracterizados por: adsorção do azoto a 77K (-196 °C) e determinação do pH_{pzc}.

Realizaram-se ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção em soluções aquosas com o corante vermelho de Remazol, a pH 2. Os resultados cinéticos experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e as isotérmicas de adsorção foram ajustadas ao modelo de Langmuir e ao modelo de Freundlich. Os melhores ajustes foram obtidos para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e para o modelo de Langmuir.

Verificou-se que o processo de adsorção parece estar associado ao tamanho do poro e à química superficial do carvão. A capacidade de adsorção é maior para o carvão com um tamanho médio de poro mais elevado e que simultaneamente apresenta maior microporosidade.

Palavras- Chave

Carvão xerogel mesoporoso, caracterização, Adsorção corante vermelho de Remazol

Abstract

The main objective of this work was to study the effect of the cationic and anionic surfactants presence during the synthesis of carbon xerogel onto the porous texture of the obtained carbon.

Method: The work was breakdown in 2 main steps; the first step consisted on the carbon synthesis using the sol-gel technique between resorcinol and formaldehyde using calcium carbonate as catalyst. The surfactant was added in different quantities to the mixture; followed by the cure, drying and pyrolysis under nitrogen atmosphere.

The second step encompasses kinetic and thermodynamic adsorption experiments on the aqua solution mixed with red pigment of Remazol under a PH= 2.

Results: The synthesized carbons were characterized by nitrogen adsorption at 77K (-196°C), and determination of pH_{pzc}.

The kinetic results were adjusted to the kinetic models of Pseudo- First Order and Pseudo-Second Order and the isothermals lines of adsorption were adjusted to the Langmuir and Freundlich models. The best results were obtained for Pseudo-Second Order kinetic model and for the Langmuir model.

Conclusion: The extent on the adsorption process seems to be associated with the pore size and the carbon surface chemistry. The ability of adsorption is greater for the material with the highest average pore size which simultaneously shows high microporosity.

Keyword: xerogel mesoporos carbon; adsorption; Red pigment of Remazol

Capítulo I

1.1 Introdução

Material de carbono, como por exemplo, carvões activados, negro de fumo e grafite são usados há décadas em catálise e em processos de adsorção. Devido às suas propriedades, o carvão activado encontra diversas aplicações industriais e ambientais. Nestes materiais, os átomos de carbono ligam-se entre si formando estruturas lineares, planares e tetraédricas, produzindo materiais com uma ampla variedade de propriedades físicas e químicas da sua superfície.

Os carvões activados são caracterizados por terem uma estrutura muito heterogénea, tanto em relação à sua geometria quanto à sua composição química. São materiais constituídos maioritariamente de carbono e por pequenas quantidades de heteroátomos tais como o hidrogénio, oxigénio, enxofre e azoto. A heterogeneidade geométrica é o resultado das diferenças entre o tamanho e forma dos poros.

1.2 Tratamento de água por meio da adsorção

Os carvões activados são produzidos a partir da pirólise de fontes naturais como carvão de madeira ou casca de frutas. A textura obtida após tratamento térmico depende do precursor e das condições experimentais usadas na pirólise (T, tempo) [2].

Estes carvões são particularmente úteis e largamente utilizados devido a sua capacidade de adsorção e facilidade de regeneração. Além disso os carvões activados são considerados como recursos renováveis, e têm a capacidade de adsorver compostos orgânicos e outros compostos não polares da fase líquida ou gasosa [3].

Uma área em que estes adsorventes encontram bastante aplicação é no controlo de poluição associado a tratamento de águas residuais, ou a remoção de gases voláteis orgânicos industriais. No tratamento de águas residuais o carvão activado tem a vantagem de apresentar elevada área superficial, o que permite a remoção de contaminantes em fase líquida como compostos orgânicos, e iões de metais pesados. [3]

O carvão activado granular é utilizado no tratamento de água potável, em substituição aos filtros de areia ou como complemento destes numa segunda etapa da filtração. No primeiro caso, o carvão activado granular actua como um filtro mecânico e adsorvente. No segundo caso funciona como adsorvente tendo maior eficiência na retenção de microcontaminantes [3]

Um dos problemas na utilização de carvões derivados de fontes naturais é a variabilidade da matéria prima resultando num controle limitado sobre o tamanho e volume do poro. [2]

O carvão activado apresenta uma estrutura microporosa, com baixos volumes mesoporosos e macroporos limitando a sua aplicação na remoção de compostos de maior dimensão das águas residuais [2]

Face à natureza microporosa e à não eficiência na remoção de moléculas de grande tamanho, muitas das aplicações industriais requerem que o carvão activado apresente volume e áreas superficiais significativas ou maior percentagem de mesoporos e macroporos [3]. Tem havido necessidade de melhorar as propriedades morfológicas do carvão activado de modo a que este seja usado com sucesso como adsorvente para moléculas grandes, como por exemplo os corantes (tintas).

Tendo como objectivo o controlo do diâmetro do poro é possível obter xerogeis de carbono usando o método Sol-Gel. Este trabalho tem como objectivo a optimização e a caracterização de carvão mesoporoso.

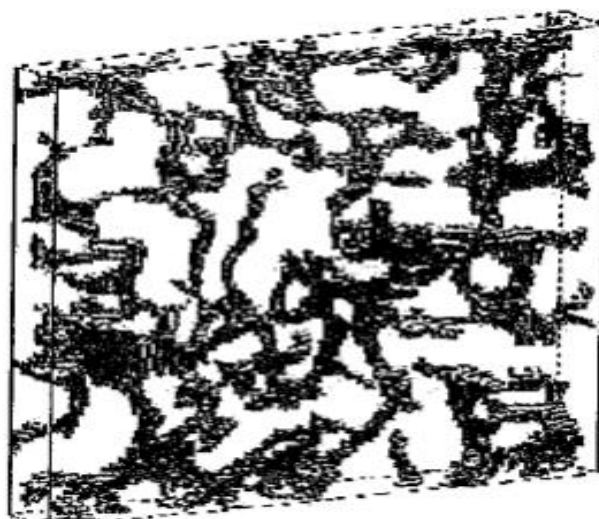


Figura 1.1: Estrutura do carvão mesoporoso

1.3 Preparação de carvões activados pelo processo sol-gel

Neste trabalho o método aplicado para a preparação de carvões activados foi o Método *sol-gel*.

O processo *sol-gel* é uma técnica muito versátil utilizada na preparação de catalisadores mássicos e suportes, pois permite um controlo da textura, composição, homogeneidade e propriedades estruturais dos sólidos [4].

O processo *sol-gel* envolve primeiro a formação de um sol, seguido da formação do gel. O sol, é uma suspensão coloidal de partículas sólidas ou aglomeradas num líquido. Seguido da formação do gel que é um material difásico, com um esqueleto sólido preenchido pelo solvente.

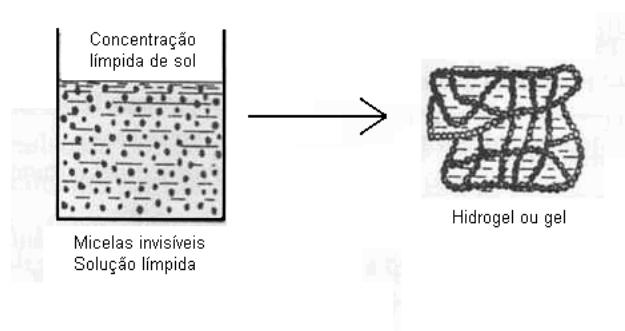


Figura1.2: Formação de géis

No processo Sol-Gel, moléculas simples denominadas monómeros suspensas numa solução reagem formando o SOL. As macromoléculas ligam-se através de cuidadoso tempo de envelhecimento do Sol-Gel, para que a frágil ligação em rede não de quebre. Neste processo ocorrem duas reacções químicas: uma reacção de hidrólise e outra reacção de condensação ou de polimerização, normalmente tendo um ácido ou uma base como catalisador. A etapa de *envelhecimento* é o tempo que decorre desde a formação do gel até à remoção do solvente aprisionado na sua estrutura. Após o envelhecimento, os sólidos são separados da solução-mãe, e segue-se o passo de *secagem*, ou seja, eliminação de solvente que se encontra nos poros do sólido.

Quando o solvente é retirado, o gel converte-se em xerogel, se a secagem ocorreu a temperatura ambiente ou com um aumento gradual de temperatura e sob caudal de um gás à pressão atmosférica. Quando a secagem é feita por congelamento obtém-se um criogel. Se a secagem ocorrer em condições supercríticas, obtém-se sólidos denominados aerogeis.

1.4 Sufactantes

Surfactante é um composto orgânico que contem na mesma molécula dois grupos estruturais diferentes, um solúvel em água - a cadeia hidrofílica e outro insolúvel em água - a cadeia hidrofóbica. A composição, as propriedades de solubilidade, a localização e tamanhos relativos destes grupos em relação à configuração molecular por inteiro, determinam a actividade superficial de cada composto. Os surfactantes são classificados de acordo com o seu grupo solubilizante em quatro categorias: aniónicos, não iónicos, catiónicos e anfotéricos. O grupo solubilizante dos aniónicos são os carboxílicos, sulfatos e fosfatos. Os não iónicos tem como grupo solubilizante os hidróxicos e as cadeias de polioxietileno. O grupo solubilizante dos surfactantes catiónicos são as aminas primárias, secundárias e terciárias assim como os grupos amónio. Os anfotéricos apresentam algumas combinações de grupos catiónicos e aniónicos e grupos não iónicos.[3]

O surfactante apresenta máxima actividade superficial quando próximo do valor de concentração solúvel máximo, a que se chama concentração micelar crítica. A solubilidade do surfactante é amplamente afectada pela temperatura e concentração de electrólitos, por isso para cada conjunto de condições existe um balanço de solubilidade óptimo para cada tipo de surfactante [5].

1.5 Xerogel de carbono e efeito do surfactante

Neste trabalho o carvão xerogel foi obtido a partir de géis aquosos de resorcinol - formaldeído que permitem obter materiais de carbono cujas características texturais podem ser controladas pelas condições de síntese do material. A obtenção de carvões microporosos, micro-mesoporosos, ou micro-macroporosos está dependente do pH e da concentração de resorcinol –formaldeído na solução aquosa. [2]

Quando a razão molar de diluição solvente-reagente for de 5:7 e o pH de síntese entre 5.5 e 6.4 obtém-se carvões micro-mesoporosos, a um pH abaixo de 5.5 obtém-se carvões micro-macroporosos, se o pH for superior a 6.4 obtém-se carvões não porosos. A adição de aditivos, como surfactantes, conduz a alterações na sua estrutura [2].

A reacção global inclui dois passos: que são reacções de adição e de condensação, representados no esquema abaixo [5]:

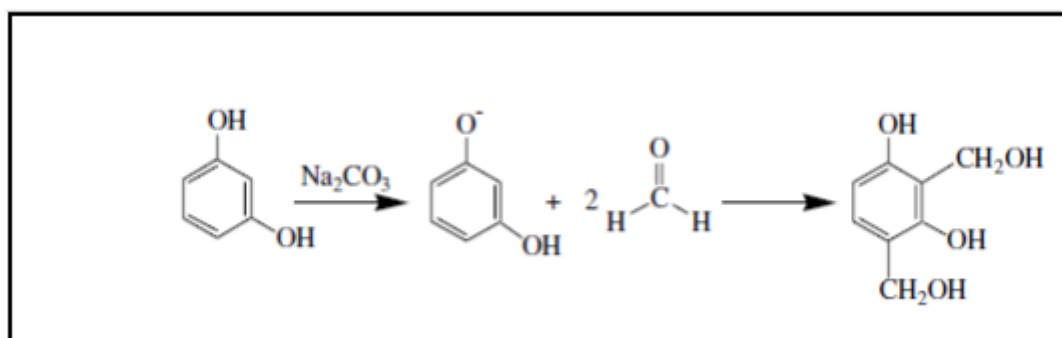


Figura 1.3: Reacção de adição

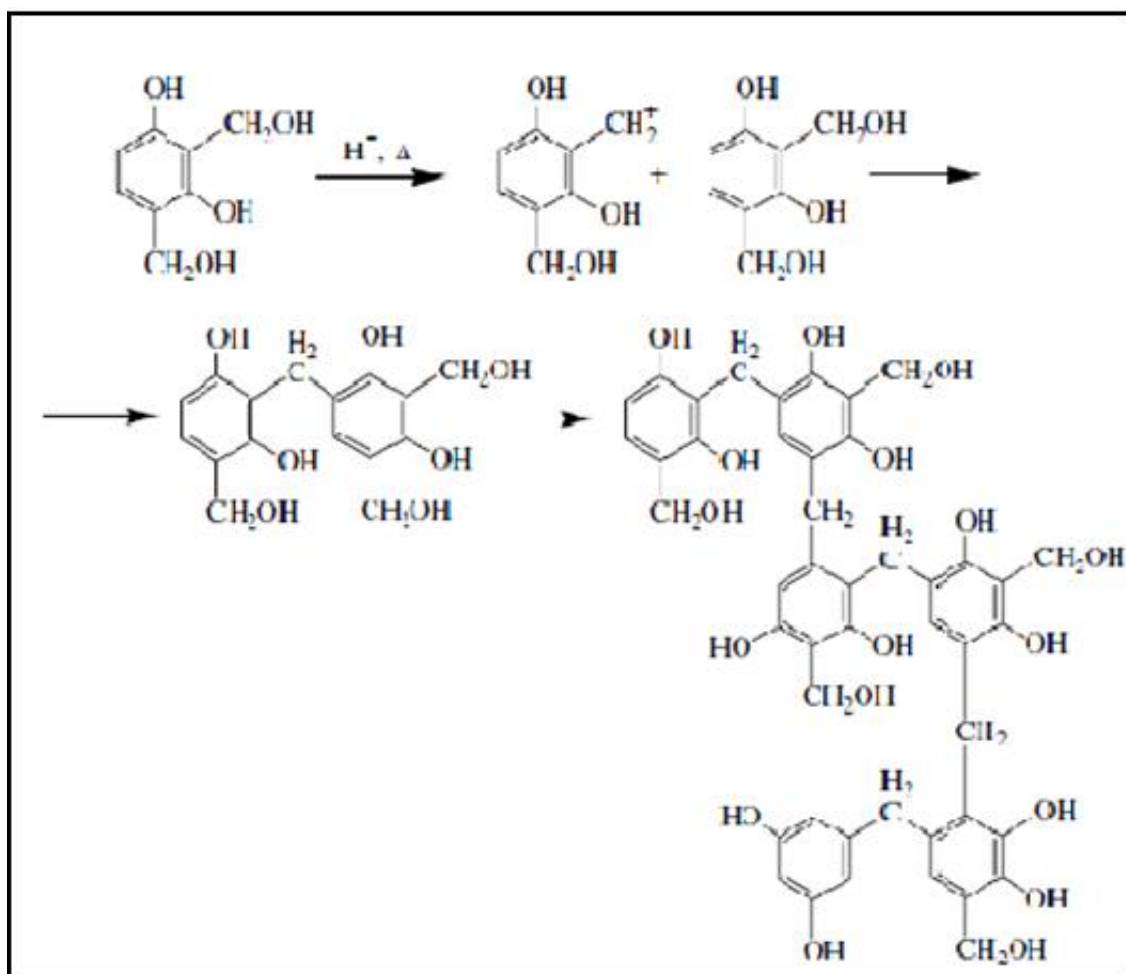


Figura 1.4: Reacção de condensação

O catalisador tem um papel importante na reacção de adição porque promove a formação do anião resorcinol por remoção do hidrogénio. Este anião reage com o formaldeído para formar derivados hidroximetil. Depois da formação desses derivados a reacção de condensação prossegue por meio do protão H^+ que passa a actuar como catalisador. Na presença de um protão, o derivado de hidroximetil do resorcinol perde um grupo OH^- e forma um catião do tipo benzil. Este catião reage com o anel benzene de outra molécula para ligar os dois aneis de benzeno com um metileno. Esta reacção de condensação ocorre continuamente para formar um polímero reticulado tri- dimensional [5].

Após a conclusão desta etapa as partículas coloidais formam agregados de estruturas interligados entre si.

A adição de surfactante pode ser importante para modelar a textura do poro do xerogel de carbono. As soluções aquosas de surfactantes dentro de uma certa gama de concentrações formam micelas. Estes agregados de surfactantes posionam-se de modo que a cabeça ou a parte hidrofílica esteja em contato com a água e a cauda ou parte hidrófoba junta-se ao núcleo. Quando o surfactante está em concentrações acima da concentração micelar crítica formam-se micelas. Inicialmente micelas esféricas, e a medida que a concentração for aumentando a micela fica distorcida e passa a ter forma cilíndrica.

A micela é composta por entidades altamente carregadas de íões com cargas opostas que são atraídas pela superfície micelar e pelo campo elétrico que existe devido à carga de superfície.

O uso de surfactante não iónico não tem um efeito significativo na distribuição do tamanho de poro, pois as micelas não criam o campo elétrico, e a reação de condensação não é inibida, deste modo não existem interações eletrostáticas fortes com o anião resorcinol e obtém-se muitos polímeros não reticulados.

O surfactante iónico (catiónico e aniónico) tem um efeito significativo na distribuição do tamanho de poros pois a parte hidrofílica contém cargas positivas e negativas, assim existem interações eletrostáticas entre os íões resorcinol e a parte hidrofílica das micelas. Estas interações evitam ligações não reticuladas do polímero. O tamanho do poro é determinado pelo tamanho do núcleo da micela que é controlado pela adição de surfactante.

1.6 Técnicas de caracterização do Carvão Activado

A caracterização físico-química dos catalisadores permite explicar e prever o comportamento dos carvões como adsorventes.

Estas propriedades foram determinadas no decorrer deste trabalho, recorrendo às técnicas de caracterização descritas mais adiante.

1.7 Tipo de poros

Segundo a classificação da IUPAC, os poros podem ser classificados em [4]:

- Microporos: diâmetro do poro inferior a 2 nm

- Mesoporos: diâmetro do poro compreendido entre 2 nm e 50 nm
- Macroporos: diâmetro do poro superior a 50 nm

As técnicas de caracterização da estrutura porosa de um sólido dependem do tipo de porosidade do material, no que se refere ao tamanho, forma e distribuição do tamanho de poros. Embora exista um variado leque de técnicas experimentais que permite realizar esta caracterização, neste trabalho foram aplicadas a adsorção do azoto a 77K e a porosimetria de mercúrio que permitem obter uma caracterização geral bastante detalhada.

1.8 Propriedades texturais

O método da adsorção de gases é utilizado para a caracterização da micro e mesoporosidade de materiais porosos.

Adsorção é um fenómeno de interacção entre os compostos adsorvidos e a superfície do material poroso. A adsorção é um processo espontâneo, pois o $\Delta G < 0$. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, verifica-se que quando, $\Delta H < 0$, a adsorção é um processo exotérmico. Portanto a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio diminui quando a temperatura aumenta (princípio de Le Chatelier-Van't Hoff) [4].

A adsorção divide-se em três tipos segundo a natureza das forças: Adsorção física, adsorção química, e adsorção por condensação capilar que estão baseadas num conjunto de critérios [4].

Adsorção física ou fisissorção, origina camadas moleculares sobrepostas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. Este mecanismo é responsável pela adsorção em meso e macroporos e também na superfície geométrica dos materiais. [4]

A adsorção física envolve forças de Van der Waals, não há alteração química das moléculas adsorvidas, e o calor de adsorção é pequeno (da mesma ordem de grandeza do calor de condensação), é um processo semelhante à condensação.

Adsorção química ou quimissorção é o mecanismo responsável pela adsorção em microporos. As dimensões dos microporos são da mesma ordem de grandeza, que as dimensões das moléculas, há proximidades das paredes dos poros, as energias de

adsorção são elevadas, o adsorvato fica retido num estado condensado, e as quantidades adsorvidas a baixas pressões, são relativamente elevadas. O processo de adsorção química está associado a uma energia da mesma ordem de grandeza que o calor da reacção, neste caso forma-se uma única camada adsorvida e a força de ligação diminui. [4]

Adsorção por condensação capilar, é o mecanismo responsável pela adsorção em sólidos meso e macroporosos. Neste mecanismo quando se atinge a pressão correspondente à pressão de saturação em poros num dado tamanho haverá condensação e esses poros ficam saturados por condensação do adsorvato. [4]

1.8.1 Isotérmicas de adsorção em fase gasosa

As isotérmicas de adsorção são de grande importância no projecto e dimensionamento de sistemas de adsorção uma vez que no geral, os leitos de adsorção trabalham essencialmente a temperatura constante. No processo de adsorção de gases os dados de equilíbrio de adsorção de um dado adsorvente são determinados sob a forma gráfica representando n^{ads} em função da pressão relativa ($\frac{P}{P_0}$), em que P_0 é a pressão de saturação do adsorvato.

O exame dos resultados experimentais permite classificar as isotérmicas de equilíbrio de adsorção em seis tipos característicos apresentados na figura 1.5.

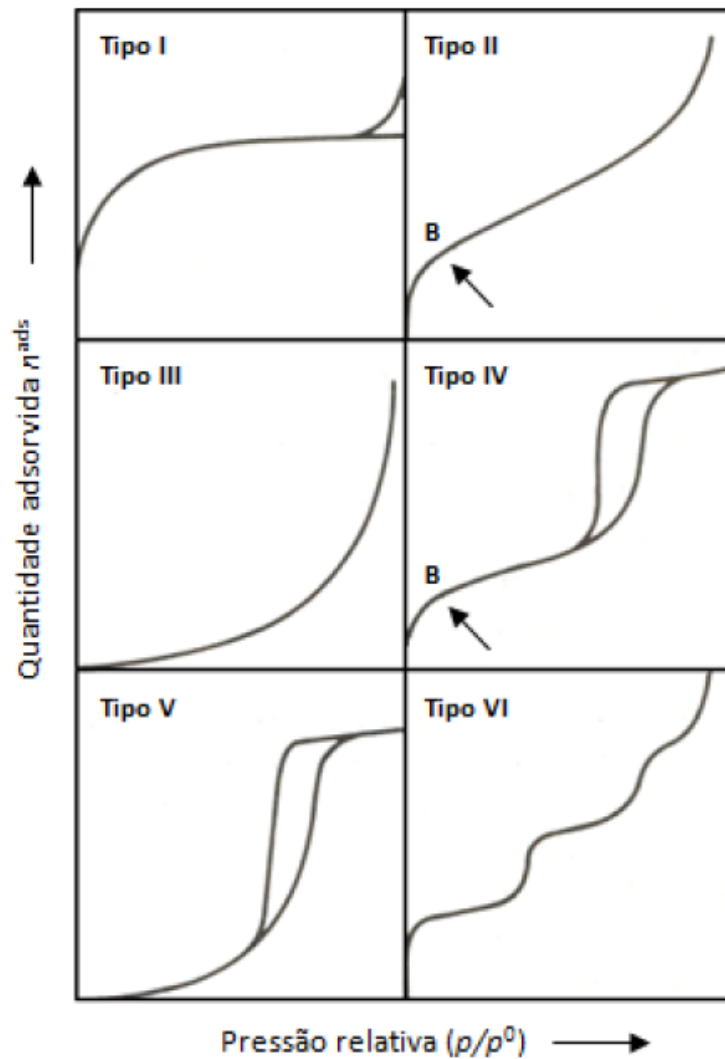


Figura 1.5: Isotérmicas de adsorção

As **isotérmicas do tipo 1** correspondem ao mecanismo de adsorção em sólidos microporosos e caracterizam-se pela existência de um patamar que se começa a definir a partir de pressões relativas baixas, o patamar corresponde ao enchimento completo dos microporos. Esta isotérmica corresponde também a adsorção química verificando-se que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida nos centros activos.

Isotérmica do tipo 2 corresponde a sólidos não porosos, ou a materiais mesoporosos em que a condensação só pode ocorrer à pressão de saturação.

Isotérmicas do tipo 3 são pouco frequentes e são características de interações gás-sólido fracas.

Isotérmicas do tipo 4 e 5 observam-se em sólidos mesoporosos, apresentam um patamar bem definido a pressões relativas altas. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvato no estado líquido, indicando a ocorrência de condensação capilar.

Isotérmica do tipo 6 em (degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde a capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

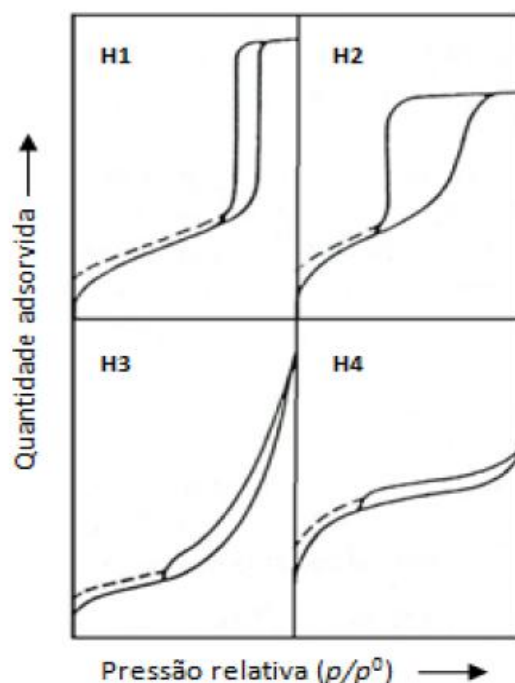


Figura 1.6: Tipos de histerese

Associado à isotérmica do tipo IV, podem identificar-se quatro tipos principais de histerese, características da presença de diferentes tipos de poros. Histerese é um fenômeno que está associado com diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e durante a evaporação do líquido no interior dos poros [4].

Histerese do tipo H1, está associado a materiais porosos, em que o poro é de forma cilíndrica aberta nas duas extremidades. A isotérmica é caracterizada por dois ramos quase verticais e paralelos.

Histerese do tipo H2, está associado ao mecanismo de condensação e evaporação, o poro neste caso tem forma de garrafa e somente o ramo da dessorção é vertical

Histerese do tipo H3, caracteriza-se por dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente a vertical $\frac{P}{P_0} = 1$. Neste caso o poro apresenta forma plana.

Histerese do tipo H4, os dois ramos das isotérmicas são quase paralelos e horizontais para uma extensa gama de valores na abcissa. Este tipo de histerese está associado a poros estreitos em fenda.

1.8.2 Método de análise das isotérmicas de adsorção

De forma a compreender o comportamento dos carvões deve-se determinar os seguintes parâmetros texturais: **área específica e volume do poro e distribuição de tamanho de poros** [4].

Os métodos usados neste trabalho são apresentados a seguir:

- **Método de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T) para a determinação da área**

A teoria das multicamadas de B.E.T. é utilizada para a determinação da área superficial de sólidos porosos.

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo para a adsorção física de vapores, onde se admite um equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção e formação de multicamadas adsorvidas. A adsorção do azoto a 77 K (-196 °C) é recomendada para sólidos cuja a área específica seja superior a 5m²/g obtendo-se geralmente uma isotérmica do tipo II ou IV à qual se pode aplicar a equação de B.E.T

A dedução da equação que define o modelo de B.E.T assenta nas seguintes hipóteses:

- Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção.

- O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação do vapor.
- Quando $P = P_0$ o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito.

Obtém-se assim a equação de B.E.T que na forma linear tem o seguinte aspecto:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{n^{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{(c-1)P}{n_m^a c P_0} \quad \text{Equação 1}$$

A equação é válida para $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.3$ onde n^{ads} corresponde a quantidade adsorvida a pressão P , e a temperatura do ensaio T , P_0 corresponde a pressão de saturação do adsorvato que neste caso é o azoto, n_m^a , corresponde a quantidade necessária para cobrir a superfície de uma monocamada. E $c = \exp^{(E_1 - E_L/RT)}$ em que E_1 é o calor de adsorção da primeira camada e E_L o calor de condensação.

Representando $\frac{\frac{P}{P_0}}{n^{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)}$ em função de $\frac{P}{P_0}$, obtém-se uma recta de declive $\alpha = (c - 1)/n_m^a c$ e a ordenada na origem é $\beta = 1/n_m^a c$ da recta ajustada. Então $n_m^a = 1/(\alpha + \beta)$

A área específica do sólido ou área de B.E.T será:

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad \text{Equação nº 2}$$

Onde:

N_A = Número de Avogadro (6.02×10^{23}),

n_m^a = Capacidade da monocamada (mol/g)

a_m = Área ocupada por uma molécula de adsorvato, para o azoto líquido a (77 K), $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$.

No caso dos carvões mesoporosos estudados neste trabalho a equação de B.E.T é válida para valores de $\frac{P}{P_0}$ dentro de uma gama de validade entre 0.05 e 0.20.

Volume específico

O volume específico de poros, V_P (cm^3/g), calcula-se a partir da isotérmica do tipo IV por aplicação da regra de Gurvitsch:

$$V_P = n_{sat}^a V_M^l \text{ (cm}^3/\text{g)} \quad \text{Equação nº 3}$$

Em que:

n_{sat}^a = Quantidade adsorvida na saturação (mol/g)

V_M^l = Volume molar adsorvido no estado líquido (cm^3/mol)

1.8.3 Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica, que consiste em medir o volume de mercúrio que é introduzido no carvão através da aplicação duma pressão, designada por pressão hidrostática [4].

Esta técnica permite obter a distribuição do tamanho de poro na gama dos meso e macroporos. Dado que o ângulo de contacto (θ) do mercúrio com um carvão é de 140° , (portanto o mercúrio não molha o carvão), é necessário aumentar a pressão ΔP para forçar o líquido a penetrar nos poros.

Considerando que o poro é cilíndrico de raio r_p , iguala-se a força aplicada e a força devida à tensão superficial, assim

$$\pi r_p^2 \Delta P = -2 \pi r_p \gamma \cos \theta$$

Equação nº 4

$$r_p = \frac{-2 \gamma \cos \theta}{\Delta P}$$

Equação nº 5

$$r_p = \frac{0,735}{\Delta P}$$

Equação nº 6

Com ΔP em N/m^2 (ou Pa) vem r_p em metros.

1.9 Caracterização química

A caracterização completa de um carvão envolve não só a caracterização da sua estrutura mas também a sua caracterização química. Os heteroátomos presentes no carvão podem dar origem a grupos funcionais na superfície os quais são determinantes para as propriedades químicas do material. O mecanismo de adsorção vai depender da textura e da química superficial.

A figura seguinte apresenta o esquema de alguns dos grupos funcionais que podem estar presentes na superfície do carvão:

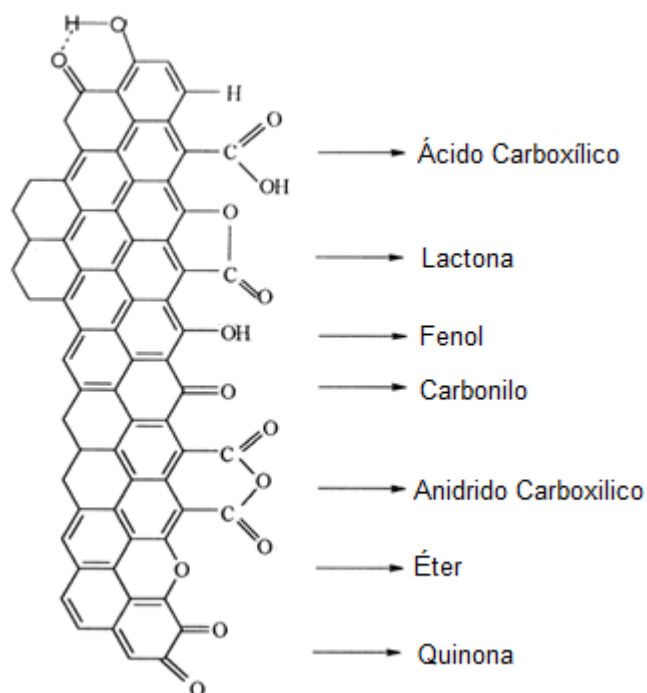


Figura 1.7 Grupos funcionais presentes na superfície do carvão activado

1.9.1 pH do ponto de carga zero (pH_{PZC})

O Point of Zero Charge (Ponto de Carga Zero - pH_{PZC}) é o valor de pH da solução em que a carga da superfície do carvão é igual a zero. Assim, para valores de pH da solução superiores ao pH_{PZC} a carga da superfície é predominantemente negativa. Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} a carga da superfície é predominantemente positiva.

Os carvões que apresentam um $\text{pH}_{\text{PZC}} < 7$ são denominados carvões ácidos enquanto os carvões básicos têm $\text{pH}_{\text{PZC}} > 7$ [6, 7].

O pH do ponto de carga (pH_{PZC}) é uma propriedade fundamental para compreender a interacção entre o adsorvato e o adsorvente. As interacções podem ser do tipo electrostático ou forças de Van der Waals.

1.9.2 Análise elementar

A análise elementar é a determinação percentual de Carbono, Azoto, Hidrogénio e Enxofre presente no material analisado. [8] A análise é feita por combustão da amostra de carvão a altas temperaturas na presença de uma corrente de oxigénio, os compostos resultantes dessa combustão são depois analisados. Os resultados obtidos podem providenciar informação útil sobre os grupos funcionais que podem estar presentes na superfície do carvão.

Capítulo II

2.1 Estudos de adsorção em soluções aquosas

Os corantes usados na indústria têxtil são poluentes difíceis de eliminar das águas residuais. Normalmente estes compostos são moléculas grandes sendo a sua adsorção favorecida em materiais com tamanho de poro adequado [9-11]. Por outro lado estes compostos, dependendo do pKa, podem estar protonados ou desprotonados consoante o pH da solução.

A interacção destes compostos com a superfície do adsorvente depende não só do tamanho do poro do carvão mas da química de superfície. Consoante o pH da solução, a superfície pode estar carregada positivamente ou negativamente e se o adsorvato tiver carga podem existir interacções electrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente. Além destas interacções a adsorção pode depender apenas das forças de Van der Waals.

O objectivo deste trabalho de investigação é estudar o comportamento dos diferentes carvões sintetizados como adsorventes de poluentes de maior dimensão. Procurou-se ajustar diferentes modelos cinéticos de adsorção para melhor compreender os materiais adsorventes, tendo-se utilizado o xerogel de carbono e o corante Vermelho de Remazol para este estudo.

2.2 Estudo de adsorção - Modelos cinéticos

O processo de adsorção é um processo cinético que envolve determinados mecanismos de transferência de massa [10]:

O transporte de moléculas do adsorvato da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente, é um mecanismo de transporte. O mecanismo de transferência de massa externa dá-se por meio da difusão molecular do adsorvato da camada limite até a superfície externa do adsorvente.

Uma vez que o adsorvato tenha ultrapassado a camada limite que envolve o adsorvente, o seu transporte passa a ocorrer no seu interior. Este transporte intraparticular pode ocorrer através da difusão molecular, ao longo dos espaços vazios internos da partícula, como também por difusão através da superfície interna do adsorvente.

O processo de adsorção foi analisado utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem [12].

A equação cinética da pseudo-primeira ordem foi utilizada para prever a cinética de adsorção de corantes. Este modelo cinético foi primeiramente proposto por Lagergren e considera que a força motriz é a diferença entre a concentração de soluto adsorvido no equilíbrio e a concentração de soluto adsorvido num dado tempo. [12]

A equação cinética de Lagergren é uma das mais usadas para descrever a adsorção de um adsorvato de uma solução aquosa. A forma da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela seguinte expressão [12]:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q) \quad \text{Equação nº 7}$$

$$\log_{10}(q_e - q) = \log_{10} q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{Equação nº 8}$$

Onde q_e e q , são as quantidades (mg/g) do corante adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (min) e k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada pelo declive da recta do gráfico $\log_{10}(q_e - q)$ versus tempo.

Os dados cinéticos também foram analisados usando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, onde a velocidade total de adsorção é também dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. [12]

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é dado pela seguinte expressão [13]:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad \text{Equação nº 9}$$

Integrando a equação considerando $q = 0$ quando $t = 0$ e $q = q_t$ quando $t = t$ obtém-se a seguinte expressão

$$q = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t}$$

Equação nº 10

Fazendo a linearização da equação acima obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Equação nº 11

Tendo em conta que q_t é a quantidade de corante adsorvido pelo carvão e foi quantificada segundo a equação [12]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

Equação nº 12

Onde:

q_t = Quantidade de corante adsorvido (mg/g), no tempo t

C = Concentração da solução com corante (mg/ L), no tempo t

C_0 = Concentração inicial da solução do corante (mg /L), no tempo t=0

V = Volume da solução aquosa (L)

m = Massa do carvão (g)

A eficiência de remoção é quantificada segundo a expressão [12]:

$$R = \frac{100 (C_0 - C_f)}{C_0}$$

Equação nº 13

Onde:

R = Eficiência de remoção em (%)

C_0 = Concentração da inicial da solução de corante mg /L), no tempo $t=0$

C_f = Concentração da solução com corante (mg/L), no tempo t

O tempo de meia vida é o tempo necessário para que o adsorvente remova 50% de adsorvato. As equações 14 e 15 representam o tempo de meia vida para cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem [8]:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.698}{k} \quad \text{Equação nº 14}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k \times c_0} \quad \text{Equação nº15}$$

2.3 Estudo de adsorção – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção

Uma isotérmica de adsorção representa a relação entre a quantidade de composto adsorvido por unidade de massa de carvão e a concentração de composto em solução no equilíbrio. A isotérmica é obtida a partir de ensaios laboratoriais efectuados a temperatura constante. Para tal introduzem-se quantidades conhecidas de carvão em volume de solução de concentração constante e após se atingir o equilíbrio, mede-se a concentração residual de adsorvato em solução. As isotérmicas de adsorção avaliam a capacidade que os adsorventes têm para uma dada molécula. Os resultados são analisados utilizando os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

2.3.1 Estudo dos modelos de adsorção: Modelo de Langmuir/ Modelo de Freundlich

Os modelos empregues neste trabalho foram o de Langmuir e de Freundlich os quais são aplicados para sistemas de adsorção com apenas um componente.

O modelo da isotérmica de Langmuir, apresentada em 1918, assenta nas seguintes hipóteses [14]:

- Existem diversos centros activos à superfície do carvão activado;
- Cada um destes locais pode adsorver uma só molécula e consequentemente, apenas uma camada de moléculas pode ser adsorvida pelo carvão activado;
- Cada um dos centros activos possui a mesma afinidade com as impurezas em solução;
- A actividade em determinado centro activo não afecta a actividade em locais adjacentes.

O modelo não linear de Langmuir é dado pela seguinte expressão [13]

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação nº 16}$$

Linearizando a equação acima tem-se:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad \text{Equação nº 17}$$

Onde:

K_L = Constante de Langmuir (L/mg)

q_m = Capacidade máxima de adsorção para o modelo de Langmuir (mg/g)

Modelo de Freundlich

O modelo da isotérmica de Freundlich apresentado em 1926, foi desenvolvido para ter em conta o facto das superfícies serem heterogéneas. O modelo é representado pela seguinte relação empírica [13].

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Equação nº 18

Linearizando a equação acima tem-se:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Equação nº 19

Onde K_F ($\text{mg}^{1-1/n}(\text{L})^{1/n}\text{g}^{-1}$) e $n > 1$, representam constantes que devem ser avaliadas para cada solução e cada temperatura.

Para ambos os modelos, c_e (mg/L) e q_e (mg/g) são as concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e na fase sólida, respectivamente.

Capítulo III

3. Materiais e métodos

3.1 Preparação dos carvões

No procedimento experimental, laboratorialmente foram preparadas várias soluções aquosas contendo resorcinol, formaldeído, carbonato de sódio e água, de acordo com o descrito na literatura [5].

A solução contém 5% (ppm) de sólidos em que a razão molar para o formaldeído/resorcinol é 1:2 e para o resorcinol/carbonato de sódio é de 50:1. O carbonato de sódio funciona como catalisador. (Figura 3.1)



Figura 3.1: Experiência laboratorial da síntese do carvão xerogel

Acertou-se o pH para o valor desejado ($\text{pH}=6,4$) com HNO_3 diluído a solução foi selada e agitada magneticamente durante 1 hora.

Seguiu-se um tratamento térmico durante uma semana a $(85\pm 3)^\circ\text{C}$, sem agitação. Após este tratamento a solução é retirada do forno e arrefecida a temperatura ambiente, obtendo um gel opaco, que é lavado durante 3 dias com acetona. (Figura 3.2)



Figura 3.2: Solução sol-gel antes da lavagem com acetona



Figura 3.3: Formação do carvão a temperatura ambiente

O tratamento térmico foi realizado num forno em programa de temperatura (figura 3.4) o sólido foi previamente seco em azoto a 110°C de acordo com o programa de temperatura apresentado na figura 3.5.

Após a secagem o sólido foi submetido a um tratamento térmico com um caudal de azoto constante (160mL/min). Durante este tratamento ocorre a pirólise a 800 °C.



Figura 3.4: Forno de calcinação para o carvão

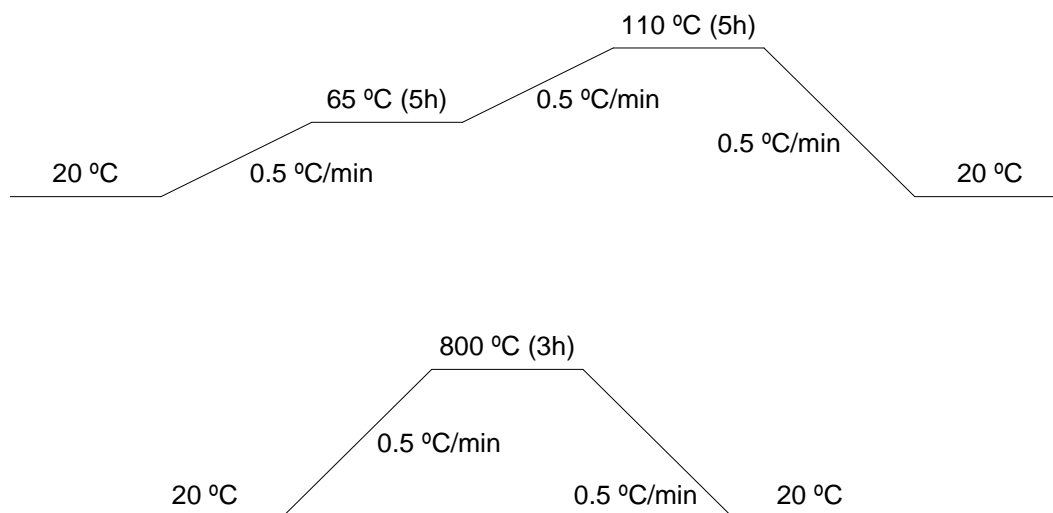


Figura 3.5: Programa de temperaturas para o tratamento térmico



Figura 3.6: Carvão xerogel após a calcinação

Os carvões sintetizados na presença de surfactantes foram obtidos seguindo o procedimento descrito acima, com a diferença que à solução de resorcinol foram adicionados dois surfactantes diferentes em diferentes quantidades. Nomeadamente o surfactante catiónico, cetyltrimetilamoniumbromide (CTABr) e o surfactante aniónico, sulfato laurico em percentagens 0,1; 0,5; 1; 5 e 10% em peso em relação à massa de resorcinol + Formaldeído.

Antes de qualquer caracterização ou estudo de adsorção, os carvões obtidos foram moídos e peneirados para garantir um tamanho de partícula mais uniforme e inferior a 100 μm (figura 3.6)

Tabela 3.1: Amostras sintetizadas

Amostra	Sem adição de surfactante
---------	---------------------------

Surfactante catiónico				
Amostra	0.5%	1%	5%	10%

Surfactante aniónico				
Amostra	0.5%	1%	5%	10%

3.2 Caracterização textural: adsorção de N₂ a 77K

A determinação da área específica de B.E.T, volume de poros e a distribuição do tamanho de poros pelo método de BJH, foi realizada a partir das isotérmicas de adsorção de azoto a 77K.

Os ensaios de adsorção foram realizados num equipamento ASAP 2010 Micrometric representado na figura 3.7

O pré-tratamento das amostras foi realizado a 200°C, em vácuo durante 24h.



Figura 3.7: ASAP 2010 MICROMETRIC

3.3 Ensaios de UV-Visível

Para obter a curva de calibração do corante prepararam-se 8 soluções de corante (vermelho de Remazol) com concentrações entre 10 a 200 mg L⁻¹. A leitura do espectro de absorvâncias a 542 nm para o corante utilizado neste trabalho foi feita no espectrofotômetro GBC UV/VIS 916 da (F.C.T). (Figuras 3.8- 3.9)



Figura 3.8: Espectrofotômetro GBC UV/VIS 916

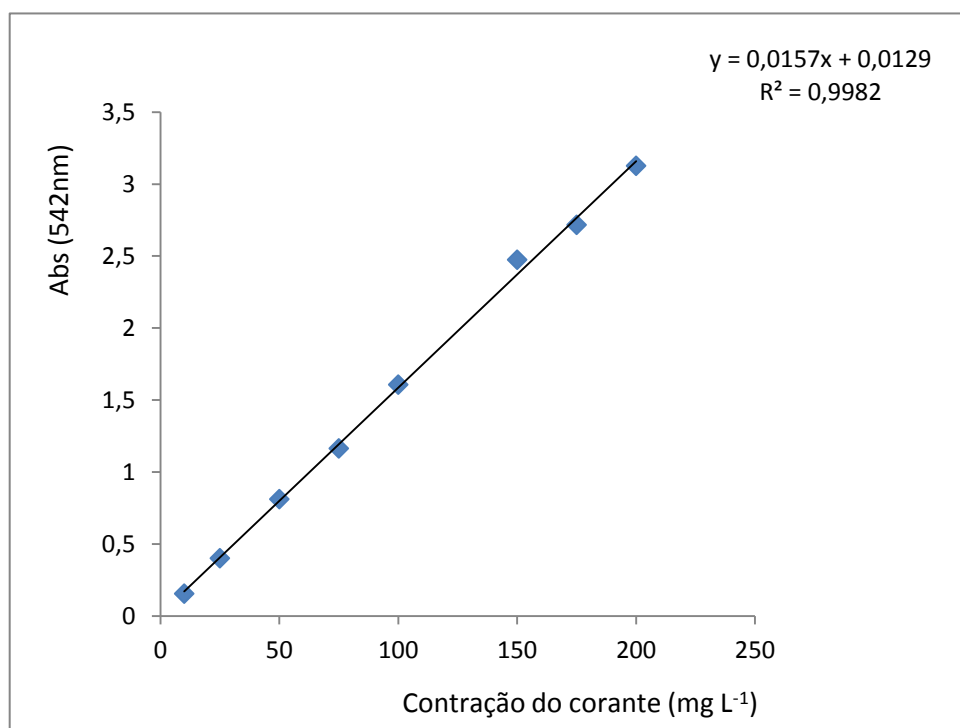


Figura 3.9: Recta de calibração

3.4 pH_{pzc}

Para a preparação das suspensões aquosas dos diferentes carvões pesou-se 0.1g de carvão e juntou-se 1ml de água desionizada num frasco fechado. A mistura foi agitada durante 24h num agitador de tipo orbital a 150 rpm à temperatura ambiente. No final deste procedimento mediu-se o valor de pH da solução.

3.5 Estudos de adsorção

3.5.1 Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado preparando uma solução de corante (vermelho de Remazol) de 100 mg/L, com 5g/L de cada tipo de carvão sintetizados (carvão normal, carvão catiónico 1% e 5%). Para cada amostra, pesaram-se 0.125g de carvão num frasco e adicionou-se 25ml da solução de corante inicial, acertou-se o pH para 2.0, com HNO₃ a 5M. Posteriormente os frascos foram selados e postos num agitador elipsoidal Edmund Buhler a 150 rpm. As leituras do valor de concentração e absorvância foram feitas de 15 em 15 minutos na primeira hora. As restantes leituras foram efectuadas de hora a hora durante 7 horas.

Para o estudo do efeito da variação de pH foram preparadas duas soluções com igual concentração de corante (100mg/l) e de adsorvente (5g/l) para o carvão 0.5%. A uma das soluções ajustou-se o pH para o valor 2 por adição de HNO₃ 5M. Após 7h de contacto mediu-se o valor de absorvância das duas soluções.

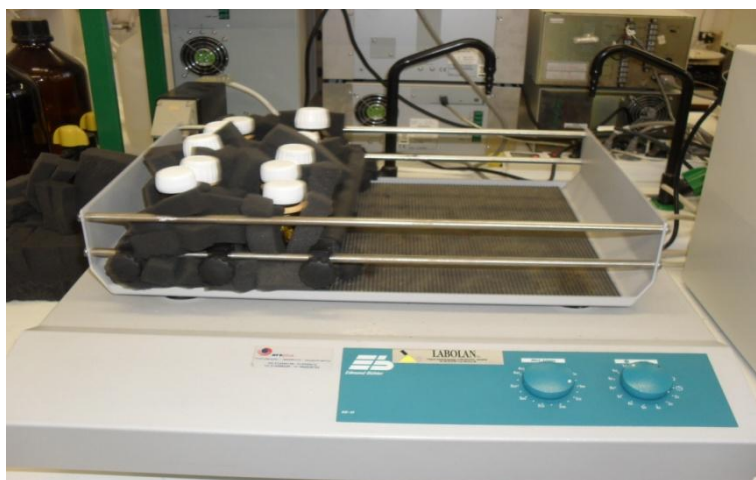


Figura 3.10: Agitador elipsoidal Edmund Bühler

3.6 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção

Para a determinação das isotérmicas de adsorção e aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich, prepararam-se 5 soluções com diferentes quantidades (12, 10, 5, 2.5, 1 g/ L) de carvão 0.5% surfactante catiónico, mantendo-se a concentração da solução de corante a 100mg/L. Mediram-se 25 ml da solução inicial de corante e adicionou-se num frasco as respectivas quantidades de carvão, ajustou-se o pH com HNO_3 , 5M para $\text{pH} \approx 2$ (2.04 a 2.09). As soluções foram agitadas num agitador elipsoidal Edmund Bühler a 150 rpm. Ao fim do tempo de equilíbrio de 6h, retirou-se uma amostra de solução e filtrou-se, com filtros de papel. Seguidamente fez-se a leitura da absorvância e da concentração no espectrómetro GBC UV/VIS 916 para o comprimento de onda $\lambda = 542 \text{ nm}$.

Capítulo IV

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização Textural

4.1.1 Adsorção de Azoto a -196 °C

Área superficial B.E.T e volume específico de poro

Para o cálculo da área superficial aplicou-se o modelo de B.E.T. às isotérmicas de adsorção de azoto, as quais foram obtidas a 77K (-196°C), após desgasificação da amostra. Nas figuras 4.1 e 4.2 estão representadas as isotérmicas de adsorção obtidas para os carvões preparados com adição de surfactante catiónico ou sem surfactante.

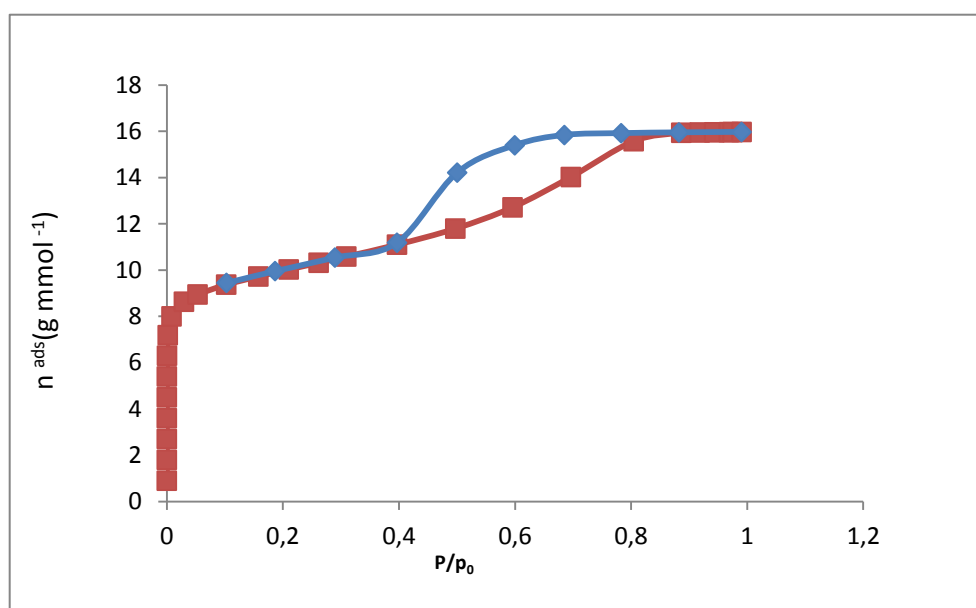


Figura 4.1: Gráfico da adsorção/dessorção de N₂ para o carvão normal

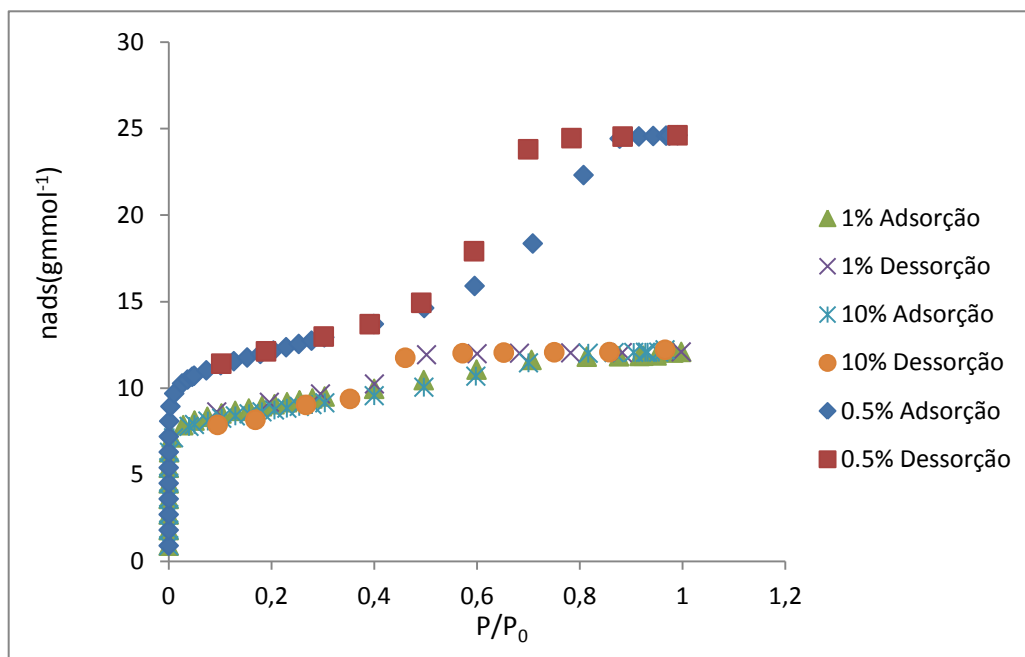


Figura 4.2: Gráfico da adsorção/dessorção de N₂ para os vários carvões

Para os carvões preparados com adição de surfactante aniónico não foi possível obter as isotérmicas de adsorção de azoto. Este dado pode ser indicativo de que estes materiais são macroporosos.

Analisando a figura 4.2 verifica-se que o carvão com 0.5% de surfactante catiónico apresenta mesoporosidade. Quando se utiliza 1% ou 10% de surfactante catiónico ocorre uma diminuição da área específica e não se observa a histerese.

O volume específico de poros, V_p , calculou-se a partir das isotérmicas de adsorção/dessorção do tipo IV, por aplicação da regra de Gurvitsch, convertendo a quantidade máxima adsorvida (n_{sat}^a) lida no patamar, em volume de líquido.

Tabela 4.1: Área de BET e Volume específico

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
C normal	824.86	0.55	0.21	0.34
CM 0.5%	991.38	0.85	0.24	0.61
CM 1%	753.38	0.41	0.20	0.22
CM 5%	761.04	0.40	0.21	0.18
CM 10%	727.60	0.42	0.20	0.22

V_p determinado pela regra de gurvitsch

V_{micro} determinado pelo método t

$V_{meso} (+ macro) = V_p - V_{micro}$

A distribuição de tamanho de poros determinada pelo método de BJH encontra-se representada na figura 4.3.

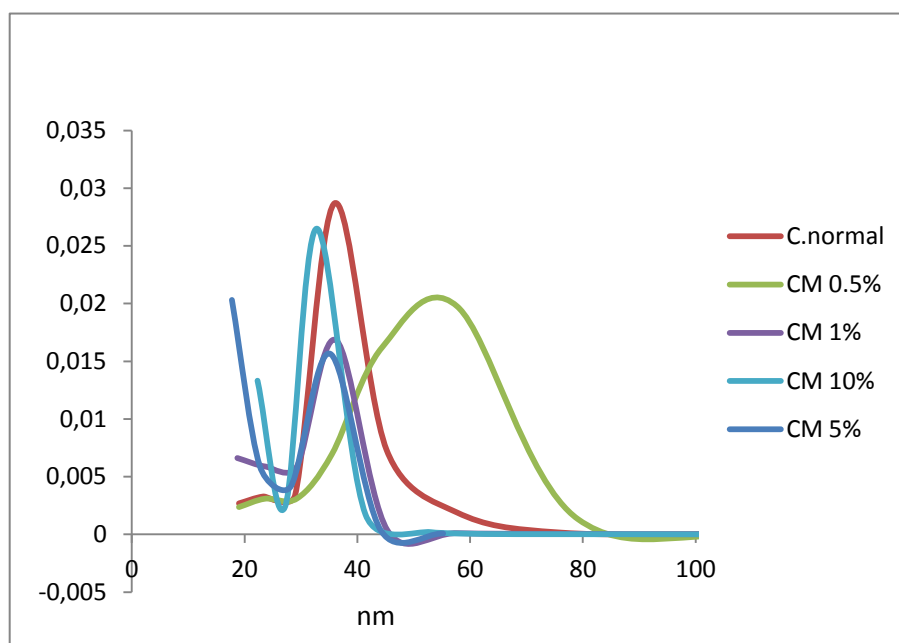


Figura 4.3: Gráfico de distribuição de tamanho de poros, determinado pelo método de BJH

4.1.2 Porosimetria de mercúrio

Os carvões preparados na presença de surfactantes aniônicos foram caracterizados por porosimetria de mercúrio, uma vez que não foi possível obter dados de adsorção de azoto. De entre os 4 carvões preparados foram seleccionados 2 carvões para serem estudados por esta técnica, os carvões com 1 e com 5% de surfactante aniónico. Os resultados dão indicação da presença de pouca porosidade com alguns macroporos. No entanto os resultados mostram que o carvão obtido com este surfactante não apresenta nenhuma das características desejáveis para a aplicação como adsorvente.

4.1.3 Discussão de resultados de caracterização textural

O método de B.E.T. tem sido normalmente utilizado para calcular a área superficial específica.

As figuras 4.1 e 4.2 mostram as isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto para o carvão normal e os carvões preparados com surfactante catiónico 0.5%, 1%, 5,% e 10%. As isotérmicas obtidas experimentalmente, indicam a ocorrência de condensação capilar e segundo a IUPAC estão dentro do perfil das isotérmicas do tipo IV, com presença de histerese do tipo H2, isotérmicas características de materiais mesoporosos.

À medida que se aumenta a concentração do surfactante, o comprimento da cadeia hidrofóbica do surfactante vai aumentando, e isto conduz ao aumento do tamanho da micela. Verifica-se que a área de B.E.T. diminui com o aumento da concentração do surfactante porque o grupo hidrofóbico do surfactante é tão comprido e a parte hidrofóbica enrola-se entre ela, fazendo com que só uma pequena parte das moléculas consigam interagir com a solução aquosa, diminuindo assim o tamanho da micela. A diminuição do tamanho da micela origina um tamanho do poro menor, ou seja parte do surfactante não chega a interagir com a solução.

Os carvões com menor concentração de surfactante, têm maior área porque todas as moléculas do surfactante conseguem entrar em contacto com a fase aquosa, provocando um aumento da micela, o que condiciona o crescimento do gel e origina um tamanho de poro mais elevado.

A figura 4.3 mostra a distribuição do tamanho de poros por BJH, com um raio de poro médio de 35 nm, valor esperado para estes carvões mesoporosos.

Observando o gráfico é possível avaliar o efeito da adição de surfactante sobre a distribuição do tamanho de poros. Com 0.5% de surfactante o tamanho médio de poro aumenta significativamente, mas a distribuição fica mais alargada. À medida que se aumenta a quantidade de surfactante o efeito parece ser o inverso, verificando-se uma diminuição do tamanho médio de poro, mas ficando a distribuição de tamanho de poro mais estreita.

4.2 Caracterização Química: Determinação do pH_{PZC}

O valor de pH para o qual a carga superficial de um carvão é zero é denominado pH_{PZC} . Os resultados da análise de acidez/basicidade no ponto de carga zero (pH_{PZC}) apresentados na tabela 4.2 demonstram que todos os carvões têm propriedades básicas, uma vez que os valores de pH_{PZC} são sempre superiores a 7.

A adição de surfactante catiónico não alterou significativamente o valor de pH_{PZC} dos materiais obtidos. Para o surfactante aniônico a tendência parece ser uma redução do valor de pH_{PZC} com o aumento da concentração de surfactante na preparação da amostra.

Tabela 4.2: pH_{PZC} dos vários carvões

Amostra	Sem surfactante
PH_{PZC}	9.9

Surfactante catiónico				
Amostra	0.5%	1%	5%	10%
pHpzc	9.8	10.1	9.3	9.5

Surfactante aniónico				
Amostra	0.5%	1%	5%	10%
PHpzc	10.4	9.8	7.3	8.5

4.2.1 Análise Elementar

Os resultados da análise elementar feito ao xerogel de carbono sem surfactante demonstra que este carvão possui carbono, hidrogénio, nitrogénio e oxigénio com as seguintes percentagens: 89.86%, 0.94%, 0% e 9.2%. a elevada percentagem de carbono e oxigénio confirma a presença de grupos funcionais tais como anidrido carboxílico e fenol que estão associados as propriedades básicas na sua superfície.

4.3 Estudo de adsorção

Após síntese e caracterização dos carvões mesoporosos obtidos, 3 carvões diferentes foram seleccionados para se fazerem estudos de adsorção em fase líquida. O objectivo do

trabalho era estudar a adsorção de um poluente de maiores dimensões e avaliar a possível vantagem de aplicar carvões mesoporosos para o processo. Assim foram seleccionados o carvão normal, sem adição de surfactante e os carvões preparados com adição de 0.5% (C0.5%) e 1% (C1%) de surfactante catiónico. A molécula escolhida como adsorvato foi o vermelho de remazol, figura 4.5, que é um corante muito usado na indústria têxtil e que devido à sua dimensão representa um problema para o tratamento de efluentes.

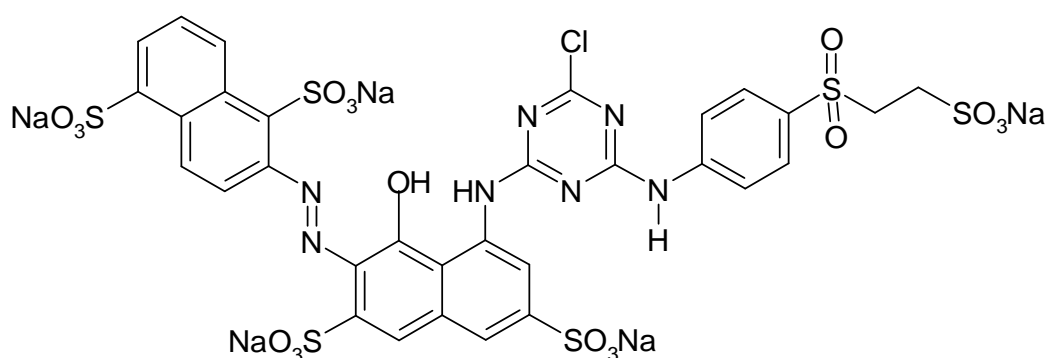


Figura 4.4: Estrutura molecular do vermelho de remazol

4.5.1 Efeito do pH

Com o objectivo de otimizar as condições experimentais foi efectuado um estudo do efeito do pH da solução na eficiência de adsorção. Verifica-se que a pH mais baixo a eficiência de remoção é significativamente mais elevada, como se pode observar no gráfico da figura 4.5.

Independentemente do valor de pH o corante está sempre na forma aniónica [13]. Quando o pH de solução é 2, a superfície do carvão vai estar carregada positivamente uma vez que este valor é inferior ao valor pH_{pzc} do material [7]. A basicidade destes carvões revelou ser a adequada para esta aplicação. Assim, este resultado mostra que existem interacções electrostáticas atractivas favorecendo a adsorção.

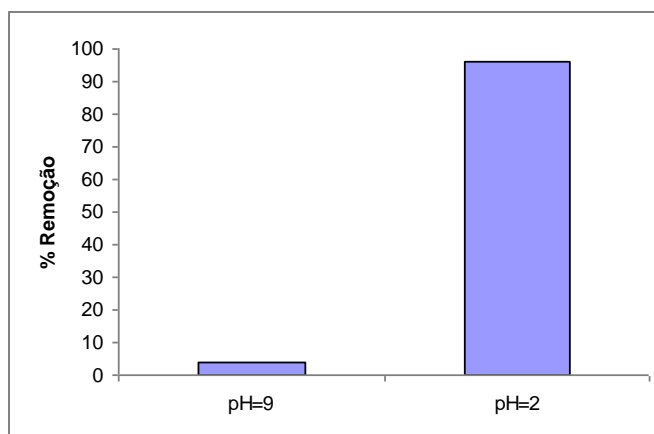


Figura 4.5: Efeito do pH da solução na % de remoção ao final de 6h com o carvão 0.5%

4.5.2 Adsorção nos diferentes carvões

As curvas cinéticas do corante vermelho de remazol para cada carvão, foram estudadas para a mesma solução aquosa de concentração 100 mg/ L em pH compreendidos entre 2.04 e 2.09. As curvas cinéticas de adsorção foram obtidas fazendo variar o tempo de contacto entre a solução de corante e o carvão. As concentrações foram medidas em intervalos de tempo de 15 minutos durante a primeira hora e de hora a hora durante 7 horas.

Os resultados experimentais obtidos com os diferentes carvões são demonstrados na figura 4.6 onde se representa a concentração normalizada ($\frac{C_0}{C_t}$) versus tempo de contacto. Os três carvões apresentam comportamentos análogos, independentemente do pH. Verifica-se que a concentração da solução com corante diminui de forma significativa ao longo das primeiras 5 horas correspondendo a uma remoção gradual do corante pelo carvão até se atingir o equilíbrio às 6 horas.

A velocidade de adsorção varia significativamente para os diferentes carvões. O carvão mesoporoso obtido por adição de 0.5% de surfactante apresenta uma maior velocidade de adsorção, o que mostra que o transporte é facilitado pela presença de mesoporos. O aumento da área superficial e do volume de mesoporos do xerogel de carbono corresponde a um aumento da velocidade de adsorção.

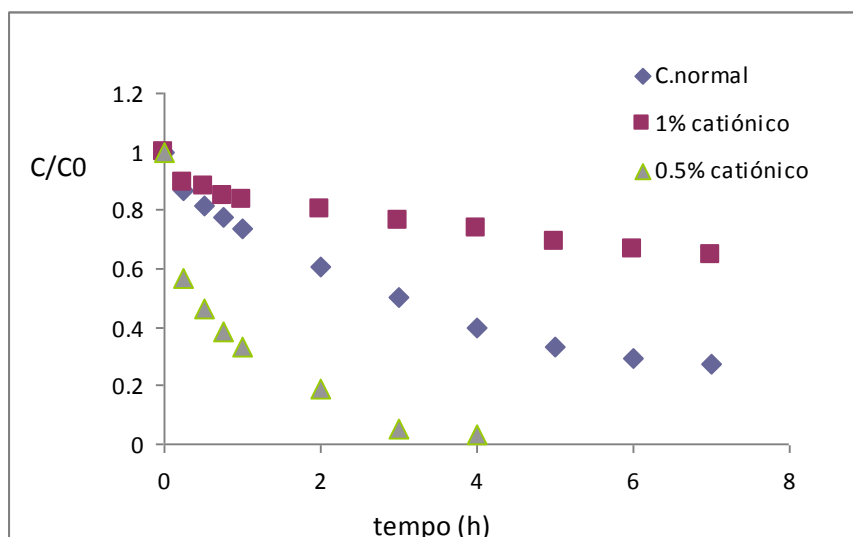


Figura 4.6: Gráfico da variação da concentração do corante com 3 carvões diferentes; 100mgL^{-1} de corante e 5gL^{-1} de carvão

4.5.3 Eficiência de remoção

Avaliou-se a eficiência de remoção do corante em três carvões diferentes usando a mesma concentração de solução aquosa (100 mg/L). A figura 4.7 indica a percentagem de remoção do corante pelo adsorvente até ao tempo de equilíbrio (6 horas em agitação). Para o xerogel de carbono com 0.5% de concentração de surfactante a remoção é de aproximadamente 100%, e 70% para o xerogel de carbono normal (sem surfactante) e 30% para o xerogel de carbono com 1% de concentração de surfactante.

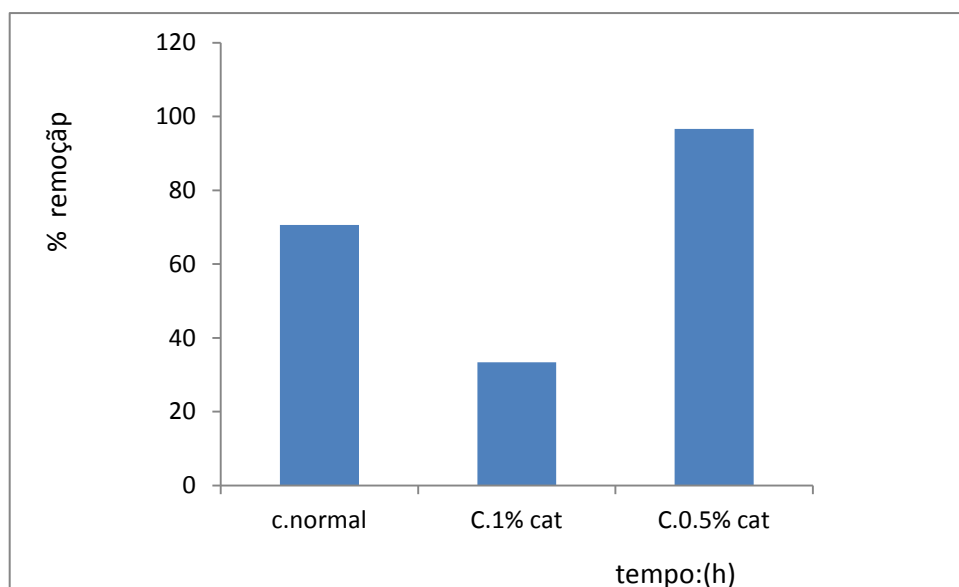


Figura 4.7: Remoção ao tempo de equilíbrio (6h)

A velocidade de remoção foi maior para o xerogel de carvão com 0.5% de concentração, devido a sua textura porosa.

A capacidade de adsorção dos carvões aumenta não só com o aumento da área superficial, mas também com o aumento da mesoporosidade.

A remoção rápida do carvão xerogel com 0.5% de concentração e o alcance de equilíbrio num curto período de tempo indica que este carvão é o mais eficiente.

4.6 Modelos cinéticos de adsorção

Para a determinação dos parâmetros cinéticos que melhor descrevem o comportamento experimental, os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, onde a velocidade da reação é dependente da quantidade de corante adsorvido na superfície do carvão e da concentração no equilíbrio.

As tabelas 4.3 e 4.4 mostram os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante pelos carvões xerogeis, os quais foram obtidos pelas regressões lineares das curvas de cada modelo, de acordo com o apresentado na introdução teórica.

Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos de pseudo - primeira ordem

1ª ordem método linear				
Amostra	q_t (mg/g)	k_1 (h ⁻¹)	R^2	$t_{\frac{1}{2}}$ (h)
C normal	26.12	0.82	0.79	0.85
C 0.5%	12.9	0.97	0.97	0.71
C 1%	9.74	0.68	0.72	1.02

Tabela 4.4: Parâmetros cinéticos pseudo - segunda ordem

2ª ordem método linear				
Amostra	q_t (mg/g)	K_2 (g/mg.h)	R^2	$t_{\frac{1}{2}}$ (h)
C.normal	17.42	0.03	0.93	0.29
C 0,5%	21.19	0.12	0.99	0.086
C 1%	11.09	0.03	0.95	0.30

Os resultados mostram que o processo de adsorção se ajustou melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, cujos ajustes apresentam valores de coeficiente de correlação (R^2) mais elevados. Avaliando os valores da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2) verificamos que aumenta na ordem $C1\% < C \text{ normal} < C 0.5\%$. A mesma tendência se verifica para os tempos de meia vida ($t_{1/2}$). O carvão com a mesoporosidade mais desenvolvida é o que apresenta parâmetros cinéticos mais favoráveis. Estes resultados vêm confirmar a importância da presença de poros de transporte na velocidade de adsorção de moléculas de maior dimensão.

4.7 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção

Para o adsorvente que apresentou melhores características e maior afinidade para o adsorvato, o xerogel de carbono 0.5%, realizou-se o estudo da isotérmica de adsorção

Na tabela 4.5 apresenta-se os parâmetros resultantes dos ajustes dos dois modelos aos dados experimentais, Langmuir e Freundlich. Verifica-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, evidenciados pelos valores de correlação (R^2). A capacidade de adsorção máxima foi de 48.08 mg/g.

Tabela 4.5: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich

Langmuir			Freundlich		
q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
(mg g ⁻¹)	(L/mg)		mg ^{1-1/n} (L) ^{1/n} g ⁻¹		
48,08	0,23	0,99	12,56	3,18	0,89

A constante de Langmuir (K_L) está relacionada com a energia livre ou entalpia total de adsorção e pode ser entendida como uma medida da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. O q_m corresponde à capacidade de adsorção da monocamada por massa de adsorvente.

É possível encontrar na literatura estudos feitos para a adsorção deste corante [13,17]. Quando o adsorvente é um derivado de cascas de ovo, estes parâmetros do ajuste da isotérmica de equilíbrio são muito semelhantes [17]. Quando o adsorvente é um carvão activado em que a superfície do mesmo foi modificada, os valores de K_L e q_m são muito superiores. Isto sugere que embora o xerogel de carbono desenvolvido seja adequado para esta aplicação, poderá ainda ser possível otimizar o material através da alteração da química da superfície [13].

Capítulo V

5. Conclusões

No presente trabalho, foram sintetizados xerogeis de carbono com diferentes percentagens de surfactante catiónico (brometo de cetiltrimetil amonio) e surfactante aniónico (dodecil sulfato de sódio), usando a técnica sol-gel.

Procedeu-se à sua caracterização textural e análise química de superfície para se analisar o efeito da adição das várias quantidades de surfactante sobre a textura porosa dos mesmos e a química de superfície.

Os resultados experimentais obtidos das isotérmicas de azoto a 77K permitiram concluir que os xerogeis de carbono obtidos com adição de surfactante catiónico são mesoporosos, apresentam isotérmicas de adsorção/dessorção do tipo IV e apresentam histerese do tipo H2. Os carvões sintetizados com surfactantes aniónicos apresentam estrutura macroporosa.

Ao analisar o efeito da adição do surfactante catiónico sobre a textura porosa das amostras, verificou-se que a área superficial de B.E.T diminuiu à medida que a concentração do surfactante aumenta.

O raio médio de poro para cada amostra foi obtido pelo gráfico de BJH, verifica-se que todos os carvões têm valores de r_p na gama de materiais mesoporosos. O raio médio de poro de todas as amostras está entre 35 a 49 nm sendo que o carvão com menor quantidade de surfactante apresenta maior raio médio de poro e o carvão com maior concentração de surfactante apresenta menor raio médio de poro.

Os carvões sintetizados neste trabalho demonstram uma química superficial com carácter básico.

Após o estudo da caracterização textural e análise química de superfície das amostras estudou-se a sua aplicação no processo de adsorção. Para o processo de adsorção utilizou-se o corante vermelho de Remazol, que foi simulado como a substância poluente. Nos ensaios de adsorção o pH da solução foi ajustado a pH=2 de modo a permitir o aumento da % de remoção.

Verificou-se ainda que o adsorvente com maior tamanho de poro (C 0.5%) remove o corante com mais velocidade devido à presença de poros de transporte.

O modelo que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais da isotérmica de adsorção, realizada para o melhor adsorvente, foi o modelo de Langmuir com uma capacidade de monocamada de 48 mg/g.

Capítulo VI

6. Sugestões para trabalho futuro

As sugestões para trabalho futuro visam a melhoria da síntese dos xerogeis de carbono sendo que a sua produção mostra ser uma alternativa ao uso dos carvões activados, atendendo que os carvões activados são provenientes da pirólise de fontes vegetais (carvão de madeira), o abate sucessivo e queima dessas fontes, conduz ao aumento de gases nocivos para o meio ambiente.

Sugere-se a procura de outras formas de sintetizar carvão mesoporoso também no sentido de tornar a síntese mais ecológica.

Sugere-se o estudo de adsorção dos mesmos carvões nos efluentes reais da indústria têxtil.

Bibliografia

- [1] DOUGLAS M. RUTHVEN. *Livro Principles of Adsorption and Adsorption Process. A Wiley- Interscience Publication. JONH WILEY & SONS.*
- [2] NATHALIE JOB, HEINRICHS, STÉPHANIE LAMBERT, JEAN-PAUL PIRARD. *Carbon Xerogels as catalyst Supports: study of mass transfer. Laboratoire de Génie Chimique, B6a, Université de Liège, B-4000, Belgium. Published online May 3, 2006 in Wiley InterScience. DOI 10.1002/aic.10870 Published online May 3, 2006 in wiley InterScience (www.interscience.wiley.com)*
- [3] INÊS MATOS, SÓNIA FERNANDES, ISABEL SANTOS SILVA. *Preparação e Optimização de carvão mesoposoro*
- [4] JOSÉ LUIS FIGUEREDO, FERNANDO RAMÔA RIBEIRO. *Livro de Catálise Heterogénea, 2ª edição revista e actualizada*
- [5] INÊS MATOS, SÓNIA FERNANDES, LILIANA GUERREIRO, SOFIA BARATA, ANA MARIA RAMOS, JOAQUIM VITAL, ISABEL M. FONSECA *The effect of surfactants on the porosity of carbon Xerogels. Microporous and Mesoporus Materials 92 (2006) 38-46*
- [6] NÚRIA FIOL, ISABEL VILAESCUSA. *Determination of sorbent point zero: usefulness in sorption studies. Environ Chem Lett (2009) 7:79–84 DOI 10.1007/s10311-008-0139-0*
- [7] CARRICK M. EGGLESTON and GUNTRAM JORDAN *A new approach to pH of point of zero charge measurement: cristal-face speficicity by scanning force microscopy PII S0016-7037(98)00119-7*
- [8] <http://Wikipedia.org> 02-02-2012
- [9] YAHYA S AL-DEGS ^a, MUSA I. EL-BARGHOUTH ^a, AMJAD H.EL-SHEIKH ^a, GAVIN M WALKER ^{b,*}. *Effect os solution PH, ionic, and tempeture on adsorption behavior of reactive dyes on actived carbo. Dye and Pigments XX (2007) 1-8*
- [10] PEDRO ALÉM SOBRINHO (Professor Titular do departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) SIDNEY SECKLER FERREIRA FILHO (Professor Doutor do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) *Aspectos cinéticos*

envolvidos no processo de adsorção em meios adsorvedores fixos utilizados no tratamento de água. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental II-024

[11] VIVIANE VASQUES DA SILVA GUILARDICHI, JOÃO PAULO DE MESQUITA, PATRÍCIA BENEDINE MARTELLI e HONÓRIA DE FÁTIMA GORGULHO. *Adsorção de fenol sobre carvão activado em meio alcalino. Quim. Nova, Vol. 29, No. 6, 1226-1232, 2006*

[12] TERESINHA ELIZABETH MENDES DE CARVALHO, DENISE ALVES FUNGARO e JULHANA DE CARVALHO IZIDORO *Adsorção do corante reactivo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. Quim. Nova, Vol. 33, No. 2, 358-363, 2010*

[13] J.J.M.ÓRFÃO ^a, A.I.M.SILVA, J.C.V.PEREIRA ^a, S.A BARATA ^b, I.M. FONSECA ^b, P.C.C.FARIA, M.F.R.PEREIRA *adsorption of reactive dye on chemically modified activated carbons-influence of pH. Journal of Colloid and Interface Science 296 (2006) 480 – 489*

[14] CECELIA ALVES, *livro de Tratamento de Águas de abastecimento. 3ª Edição*

[15] CHENGDU LIANG, ZUOJIANG LI, SHENG DAI. *Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification DOI: 10.1002/anie.200702046*

[16] MICHAL KRUK, MIETEC JARONIEC, KISHOR P. GADKAREE. Nitrogen Adsorption Studies of Novel Synthetic Active Carbon. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 192, 250 – 256 (1997), ARTICLE NO, CS975009

[17] M.F. ELKADY, AMAL M. IBRAHIM, M.M. ABDEL-LATIF, *Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads, Desalination 278 (2011) 412–423*

Anexos

8.1 Anexo 1: Caracterização textural Isotérmica de Adsorção e dessorção de azoto a 77k

Adsorção carvão normal				Dessorção carvão normal	
(p/p°)	(mmol/g)	(p/p°)	(mmol/g)	(p/p°)	(mmol/g)
4,70757E-06	0,90092167	0,2616101	10,3184224	0,990409733	15,96931146
6,36855E-06	1,80190077	0,309249	10,58826152	0,882454182	15,9484584
8,02919E-06	2,70286402	0,3966274	11,10097351	0,782892995	15,9161943
1,07657E-05	3,6038637	0,4971817	11,79498817	0,685050673	15,83734382
1,96327E-05	4,50484525	0,5957394	12,71167799	0,599541834	15,39340771
6,74826E-05	5,40545091	0,6962235	14,02311431	0,500390276	14,21300652
0,000331648	6,30321785	0,8044784	15,57159554	0,396636595	11,1848571
0,001618122	7,18911319	0,8865257	15,93590789	0,289629075	10,54230566
0,00816511	8,00216073	0,9182685	15,94841358	0,186529119	9,957726123
0,029528025	8,63433359	0,9434371	15,95536617	0,102791423	9,448988669
0,052962415	8,94782872	0,9684388	15,96173302		
0,102346578	9,37476645	0,9749898	15,96645042		

0,157715725	9,72539518	0,9904097	15,96931146
0,210036386	10,0291754		

Carvão 0.5% Adsorção				Carvão 0.5% - Dessorção	
(p/p°)	nads (mmol/g)	(p/p°)	nads (mmol/g)	(p/p°)	(mmol/g)
6,9064E-06	9,0138E-01	1,7836E-01	1,1978E+01	9,9035E-01	2,4609E+01
9,4425E-06	1,8029E+00	2,0381E-01	1,2173E+01	8,8357E-01	2,4532E+01
1,1262E-05	2,7045E+00	2,2857E-01	1,2365E+01	7,8397E-01	2,4444E+01
1,3154E-05	3,6061E+00	2,5312E-01	1,2553E+01	6,9967E-01	2,3799E+01
1,7779E-05	4,5076E+00	2,7798E-01	1,2744E+01	5,9426E-01	1,7911E+01
3,1195E-05	5,4091E+00	3,0287E-01	1,2936E+01	4,9159E-01	1,4930E+01
8,3811E-05	6,3096E+00	3,9930E-01	1,3705E+01	3,9132E-01	1,3695E+01
2,7966E-04	7,2074E+00	4,9724E-01	1,4630E+01	3,0174E-01	1,2982E+01
9,9069E-04	8,0939E+00	5,9542E-01	1,5902E+01	1,8939E-01	1,2128E+01
3,3724E-03	8,9436E+00	7,0861E-01	1,8356E+01	1,0235E-01	1,1414E+01
1,0744E-02	9,6909E+00	8,0746E-01	2,2308E+01		
2,6061E-02	1,0268E+01	8,7774E-01	2,4414E+01		
3,6604E-02	1,0498E+01	9,1515E-01	2,4541E+01		

4,5761E-02	1,0658E+01	9,4299E-01	2,4565E+01
4,9492E-02	1,0719E+01	9,6809E-01	2,4585E+01
7,3220E-02	1,1029E+01	9,7468E-01	2,4593E+01
1,0120E-01	1,1325E+01	9,9035E-01	2,4609E+01
1,2674E-01	1,1558E+01		

Adsorção carvão 1%				Dessorção carvão 1%	
(p/p°)	nads (mmol/g)	(p/p°)	nads(mmol/g)	(p/p°)	nads (mmol/g)
4,987E-06	9,004E-01	2,061E-01	9,071E+00	9,976E-01	1,209E+01
6,857E-06	1,801E+00	2,303E-01	9,189E+00	8,828E-01	1,205E+01
8,644E-06	2,700E+00	2,546E-01	9,299E+00	7,824E-01	1,204E+01
1,293E-05	3,600E+00	2,797E-01	9,408E+00	6,827E-01	1,202E+01
3,377E-05	4,500E+00	3,036E-01	9,520E+00	6,003E-01	1,199E+01
1,401E-04	5,401E+00	3,999E-01	9,963E+00	5,019E-01	1,193E+01
8,509E-04	6,296E+00	4,964E-01	1,047E+01	4,004E-01	1,024E+01
5,675E-03	7,155E+00	5,992E-01	1,107E+01	2,954E-01	9,668E+00

2,825E-02	7,862E+00	7,062E-01	1,163E+01	1,959E-01	9,183E+00
5,024E-02	8,130E+00	8,137E-01	1,182E+01	9,348E-02	8,630E+00
7,523E-02	8,348E+00	8,765E-01	1,184E+01		
1,027E-01	8,539E+00	9,166E-01	1,186E+01		
1,295E-01	8,689E+00	9,239E-01	1,187E+01		
1,559E-01	8,825E+00	9,497E-01	1,189E+01		
1,815E-01	8,955E+00	9,822E-01	1,206E+01		
		9,976E-01	1,209E+01		

10% Adsorção				10% - Desorption	
(p/p°)	nads (mmol/g)	(p/p°)	nads (mmol/g)	(p/p°)	(mmol/g)
7,4052E-06	9,0093E-01	2,3002E-01	8,8424E+00	9,6611E-01	1,2217E+01
9,0613E-06	1,8019E+00	2,5414E-01	8,9444E+00	8,5783E-01	1,2081E+01
1,0639E-05	2,7028E+00	2,7887E-01	9,0485E+00	7,5046E-01	1,2074E+01
2,0044E-05	3,6037E+00	3,0381E-01	9,1539E+00	6,5217E-01	1,2054E+01
6,0084E-05	4,5043E+00	4,0001E-01	9,5661E+00	5,7220E-01	1,2018E+01
2,7133E-04	5,4036E+00	4,9666E-01	1,0054E+01	4,6044E-01	1,1755E+01

1,4921E-03	6,2960E+00	5,9779E-01	1,0691E+01	3,5291E-01	9,3799E+00
9,5199E-03	7,1357E+00	7,0030E-01	1,1463E+01	2,6721E-01	9,0335E+00
3,9530E-02	7,7929E+00	8,1659E-01	1,2016E+01	1,6872E-01	8,1737E+00
5,0135E-02	7,9006E+00	8,6697E-01	1,2055E+01	9,5129E-02	7,8787E+00
7,6202E-02	8,0995E+00	9,0514E-01	1,2066E+01		
1,0320E-01	8,2618E+00	9,2784E-01	1,2072E+01		
1,2970E-01	8,3974E+00	9,3217E-01	1,2076E+01		
1,5647E-01	8,5197E+00	9,5384E-01	1,2080E+01		
1,8148E-01	8,6345E+00	9,6611E-01	1,2217E+01		
2,0584E-01	8,7379E+00				

Exemplo dos cálculos necessários para determinar a área B.E.T.

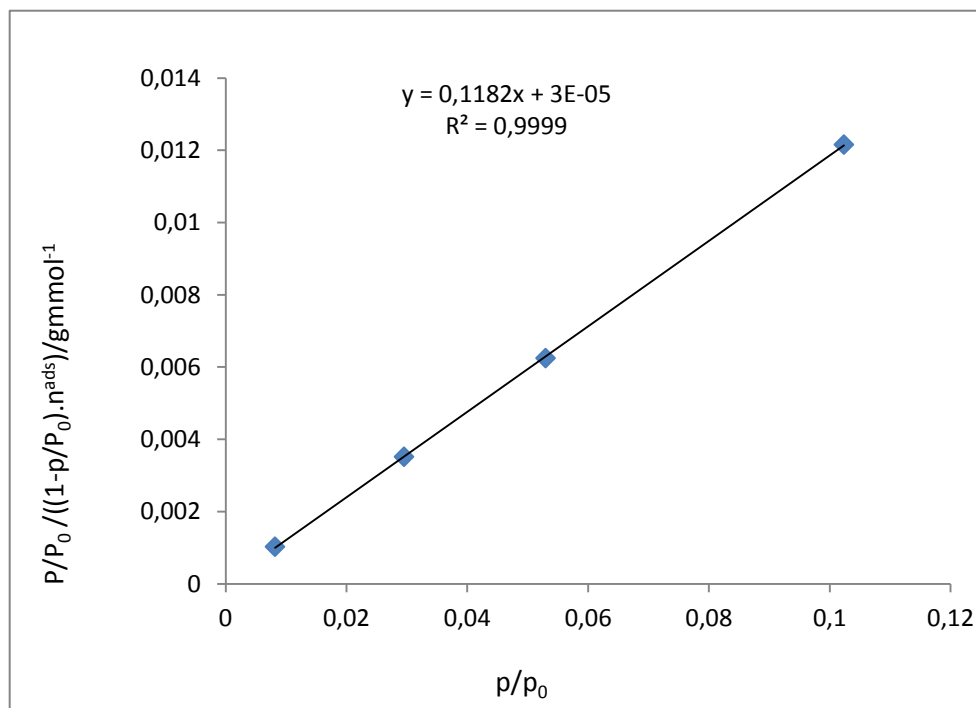


Figura 8.1: Gráfico da isotérmica de B.E.T para o carvão normal

De acordo com o apresentado na introdução teórica é possível retirar da representação gráfica da figura o declive $\alpha = 0.1182$ e a ordenada na origem, $\beta = 3 \times 10^{-05}$.

Assim:

$$n_m^a = \frac{1}{\alpha + \beta} = \frac{1}{0.1182 + 3 \times 10^{-05}} = 8.459 \text{ mmol.g}^{-1}$$

$$n_m^a = 8.459 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$$

$$S_{B.E.T} = n_m^a \times N_A \times a_m = 8.459 \times 10^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.62 \times 10^{-19}$$

$$S_{B.E.T} = 824.93 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$$

8.2 Anexo 2: adsorção

Pseudo-primeira ordem

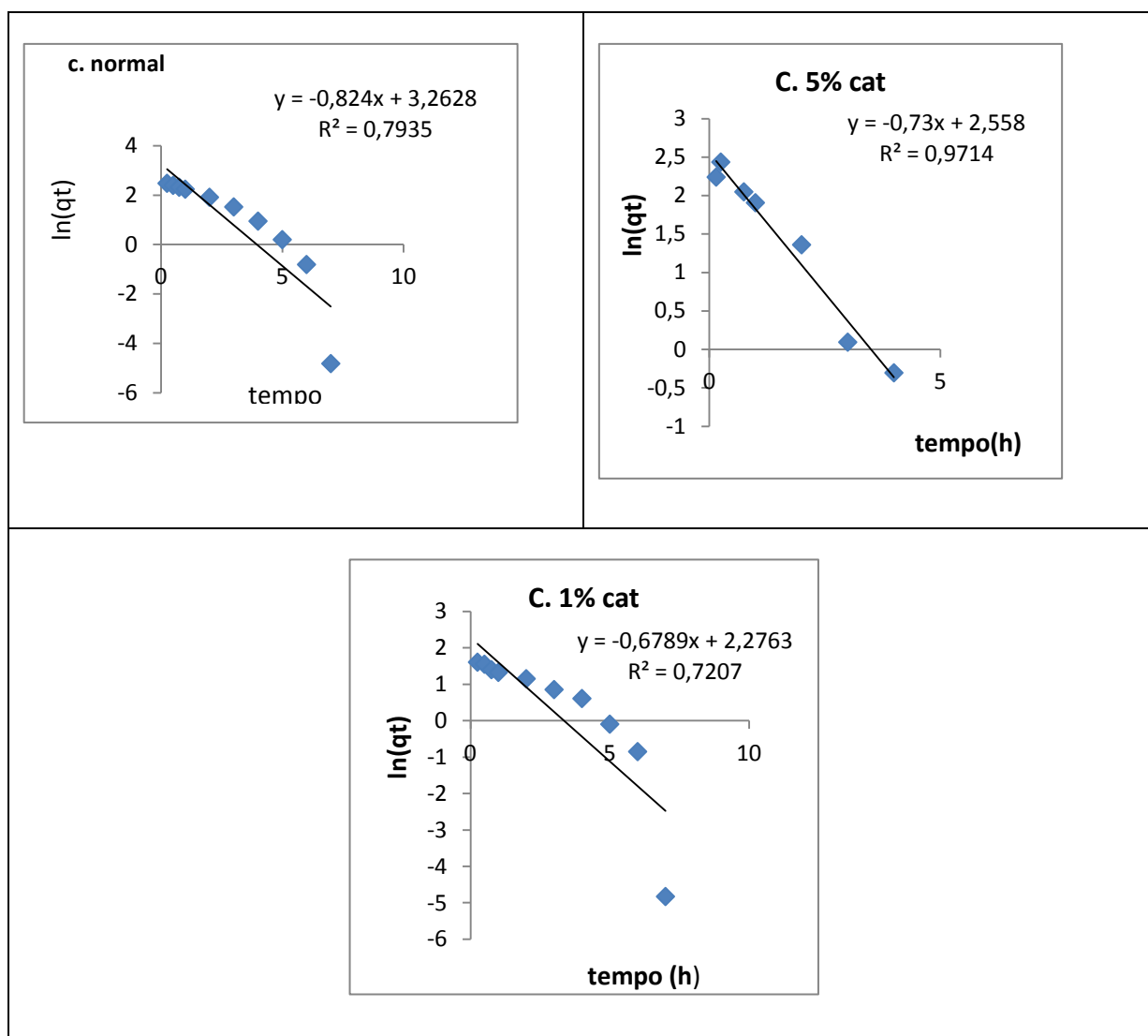


Figura 8.2: Cinética de pseudo-primeira ordem

Pseudo-segunda ordem

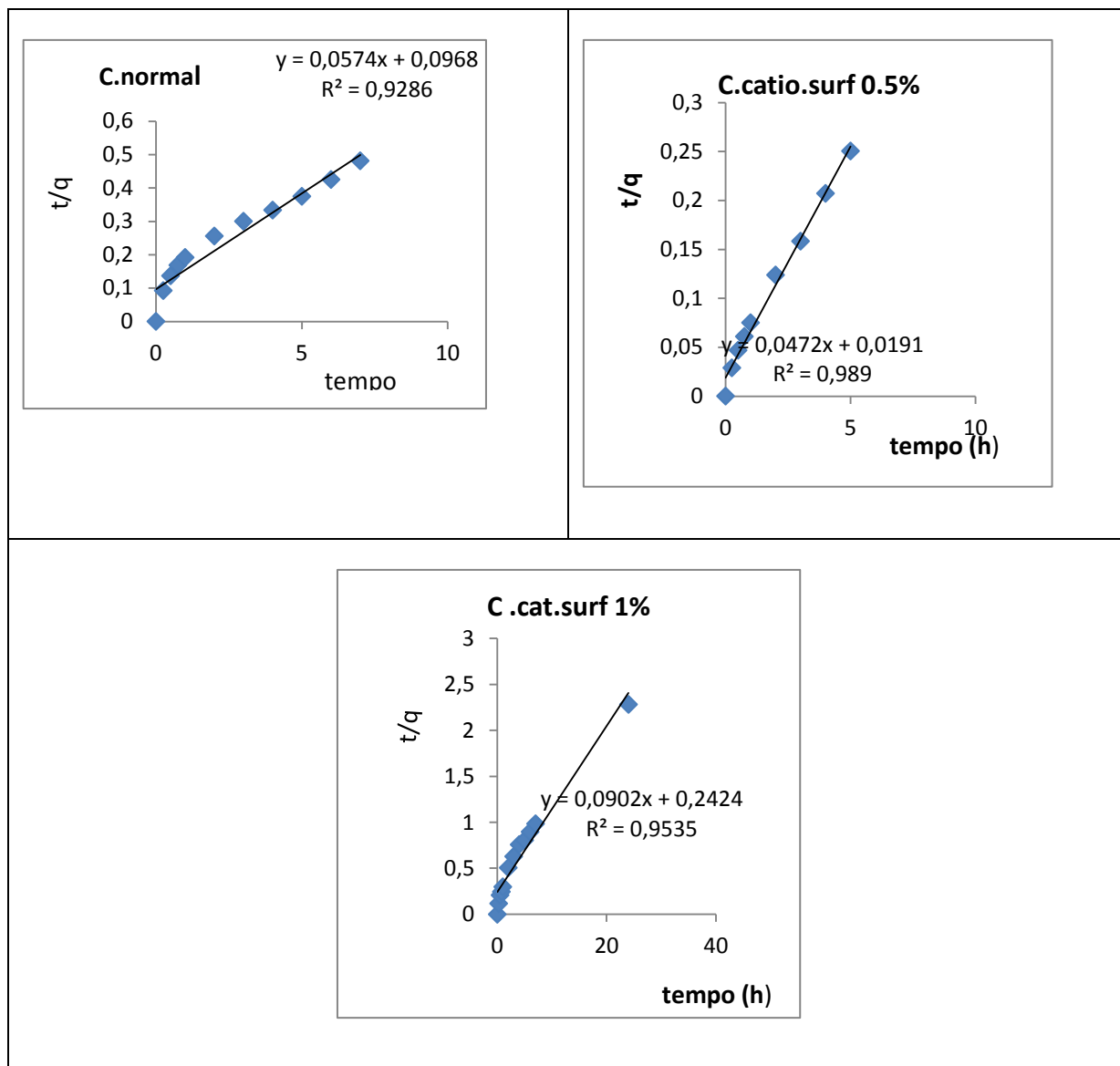


Figura 8.3: Cinética de segunda pseudo-ordem

Modelos cinéticos de Langmuir e Frenndlich

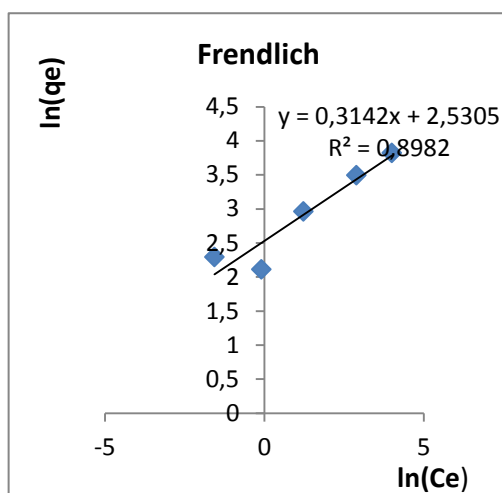
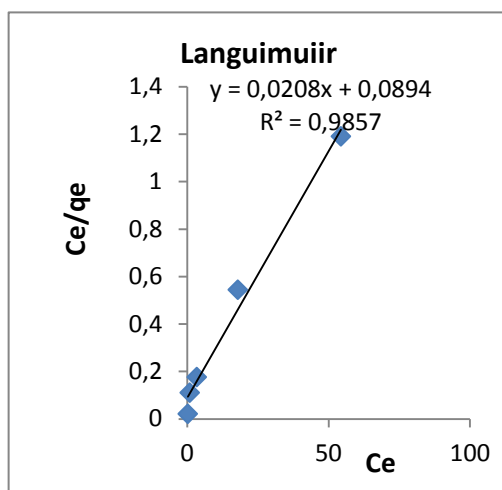


Figura 8.4: Isotérmicas de adsorção. Ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e de Freundlich

